



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 596 298 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 93116687.0

⑮ Int. Cl. 5: **C07D 209/54, A01N 43/38,**
C07C 229/48, C07C 233/81,
C07C 255/46

⑭ Anmeldetag: 15.10.93

⑬ Priorität: 28.10.92 DE 4236401
11.08.93 DE 4326909

D-51467 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.

Unterbüscherhof 15

D-42799 Leichlingen(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.

Grünstrasse 9a

D-51371 Leverkusen(DE)

Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.

August-Kierspel-Strasse 145

D-51469 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.

Im Waldwinkel 110

D-51467 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr.

Krischerstrasse 81

D-40789 Monheim(DE)

Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.

In den Birken 55

D-42113 Wuppertal(DE)

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.94 Patentblatt 94/19

⑬ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL PT

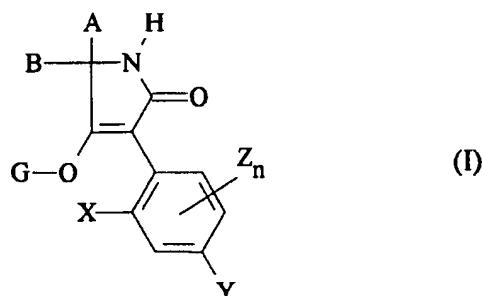
⑭ Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

⑭ Erfinder: **Fischer, Reiner, Dr.**
Nelly-Sachs-Strasse 23
D-40789 Monheim(DE)
Erfinder: **Bretschneider, Thomas, Dr.**
Scheerengasse 7-9
D-51731 Siegburg(DE)
Erfinder: **Krüger, Bernd-Wieland, Dr.**
Am Vorend 52

⑯ 5-Spiro-substituierte 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate als Herbizide, Insektizide und Akarizide.

⑰ Die Erfindung betrifft neue 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)



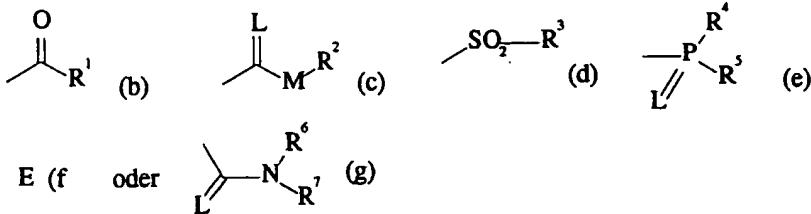
EP 0 596 298 A2

in welcher
A und B

gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen substituierten

Cyclus stehen,

X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
 Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
 n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht,
 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem angrenzenden N-Atom für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen,

Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

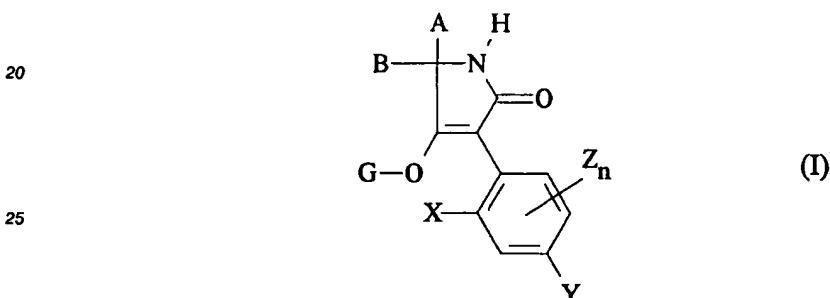
Die Erfindung betrifft neue 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel (insbesondere als Insektizide und Akarizide) und als Herbizide.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. 5 Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A 0 262 399 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit 10 herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind außerdem unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A 355 599) und (EP 415 211) sowie substituierte mono-cyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A 377 893), (EP 442 077) und (EP 497 127).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP 442 073), substituierte 15 bicyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion Derivate (EP 501 129) sowie 1-H-3-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP 456 063) und (EP 521 334).

Es wurden nun neue substituierte spirocyclische 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)



30 gefunden,
in welcher

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen substituierten Cyclus stehen,

35 X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

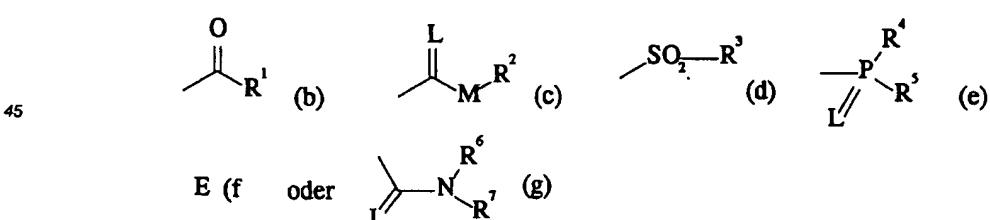
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

40



50

steht,

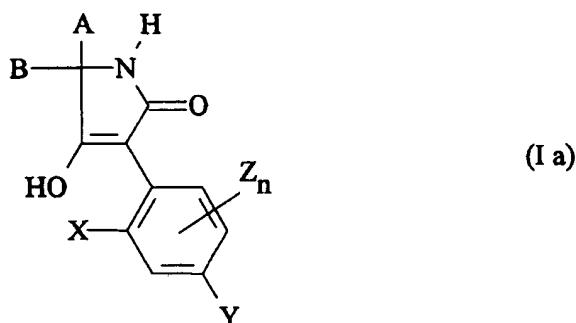
E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

55 R1 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl

	steht,
R ²	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
R ³ , R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
R ⁶ und R ⁷	unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e) und (f) der Gruppe G der allgemeinen Formel (I) ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (Ia) bis (Ig):



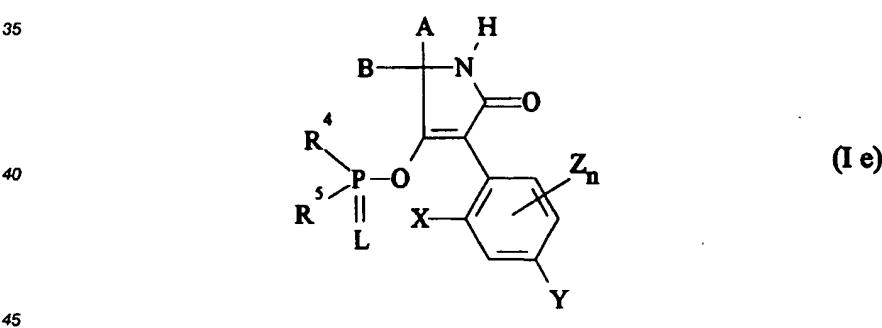
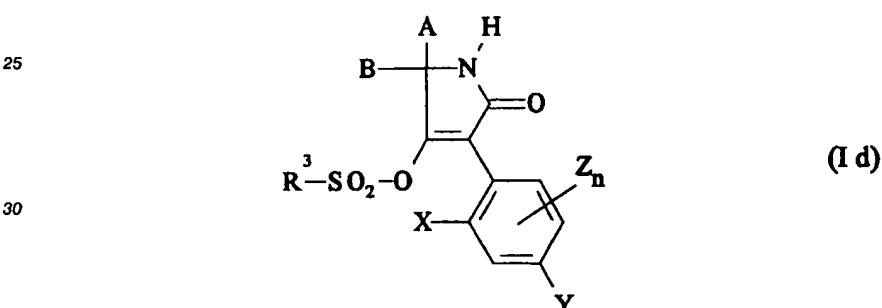
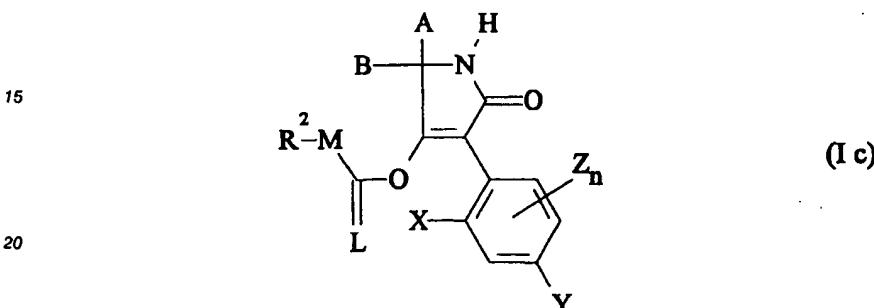
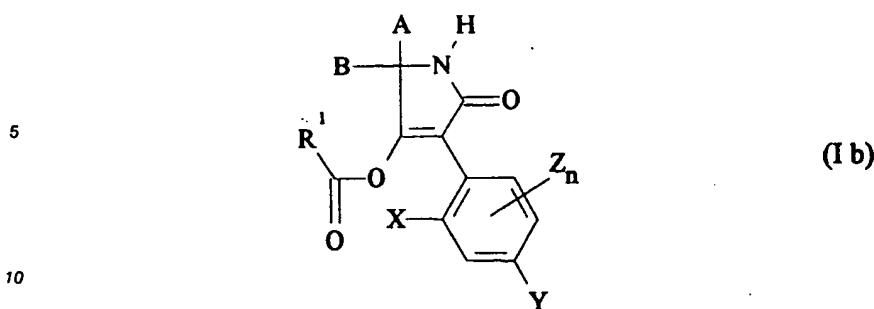
30

35

40

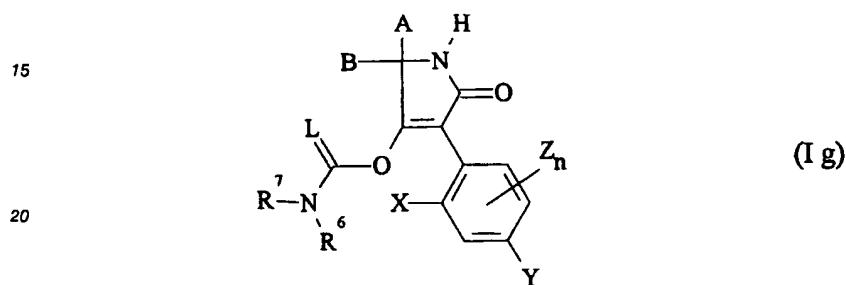
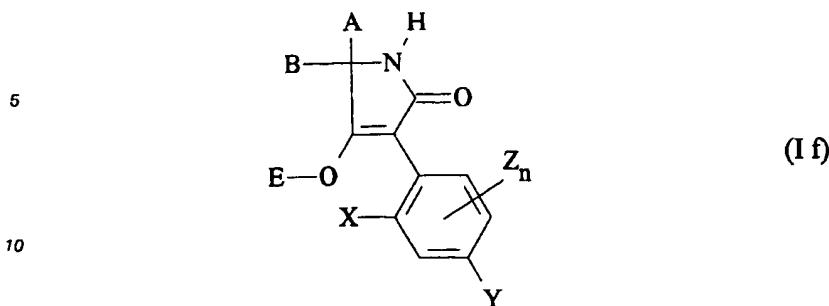
43

50



50

55

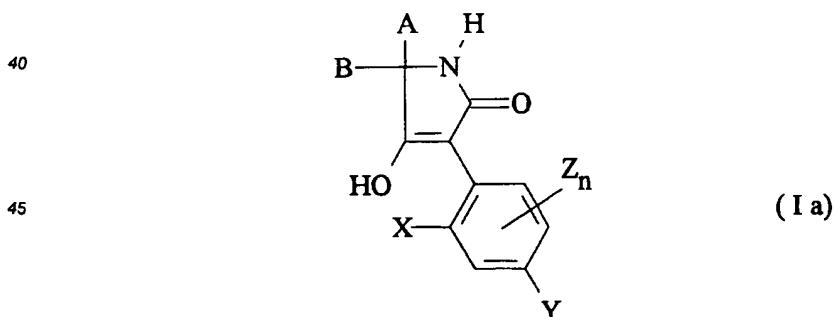


25 worin
 A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und n.
 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

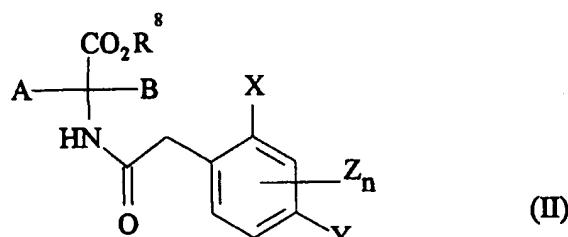
Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren, fallen die Verbindungen der Formel (Ia) - (Ig) im allgemeinen als Stereoisomerengemisch an, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden. Im folgenden wird der Einfachheit halber stets von Verbindungen der Formel (Ia) bis (Ig) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen, als auch die Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren, enantiomeren und stereomeren Verbindungen gemeint sind.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält.

(A) Man erhält 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (Ia)



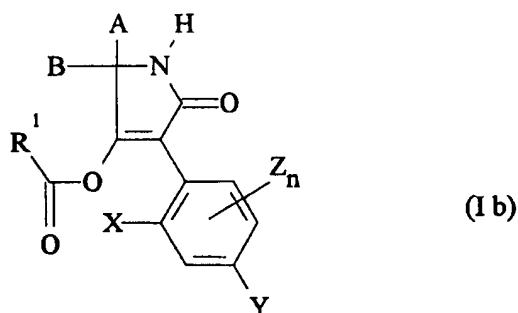
50
 in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man
 55 N-Acylaminosäureester der Formel (II)



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

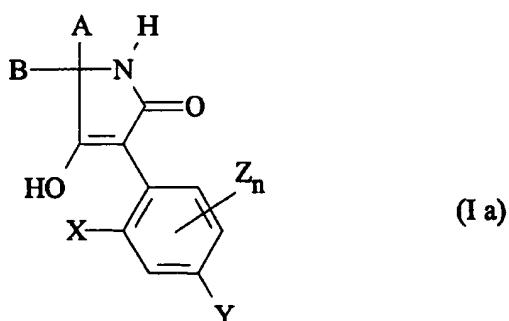
15 R⁸ für Alkyl steht,
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert;
oder
(B) man erhält Verbindungen der Formel (Ib)

20



in welcher
35 A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia),

40



in welcher
55 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)

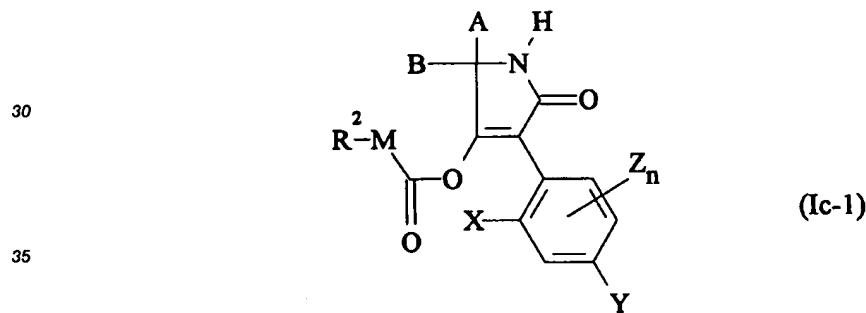


in welcher
 10 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und
 Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt
 oder
 β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV)

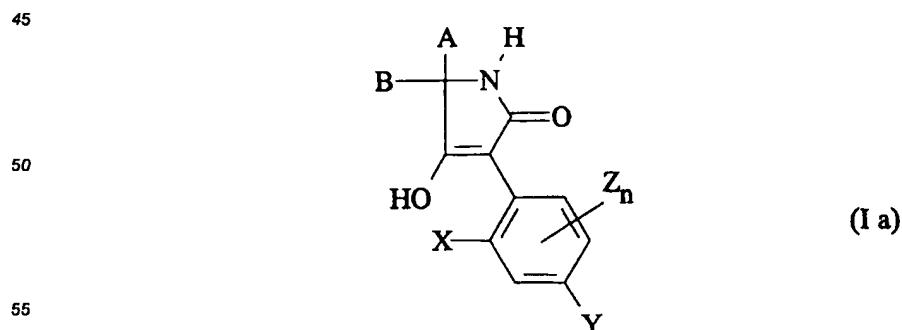
15 $R^1\text{-CO-O-CO-R}^1$ (IV)

in welcher
 20 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
 umsetzt;
 oder
 (C) man erhält Verbindungen der Formel (Ic-1)

25



in welcher
 40 A, B, X, Y, Z, R^2 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 und
 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

5 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der allgemeinen Formel (V)

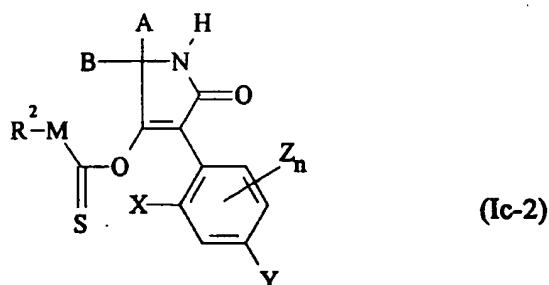
10 R²-M-CO-Cl (V)

15 in welcher

20 R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

25 oder

(D) man erhält Verbindungen der Formel (Ic-2)

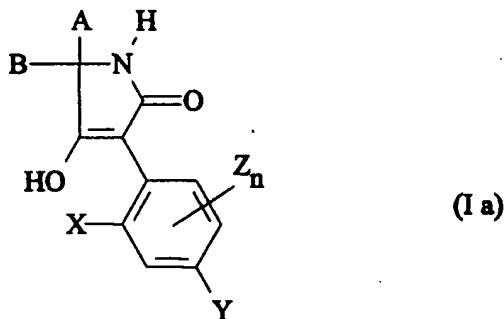


in welcher

35 A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

40 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

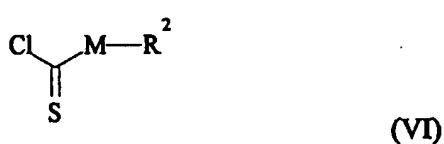
45 wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

45 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

50 a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel
(VI)



in welcher

55 M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
oder
β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (VII)

5 R²-Hal (VII)

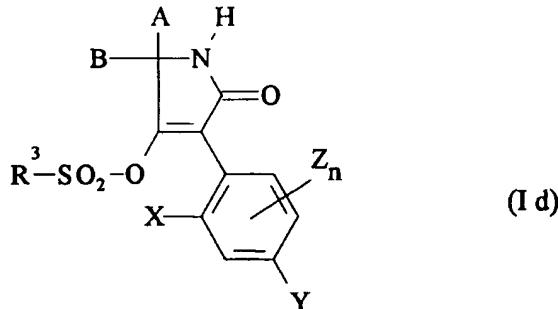
in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat
und

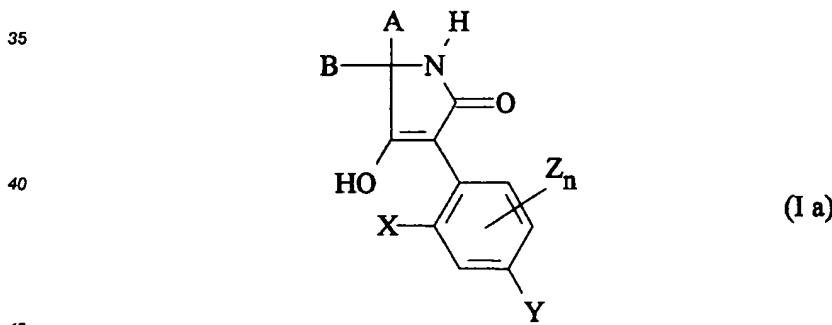
10 Hal für Chlor, Brom, Iod steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels
umsetzt;

oder

15 (E) man erhält Verbindungen der Formel (Id)



30 in welcher
A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (VIII)

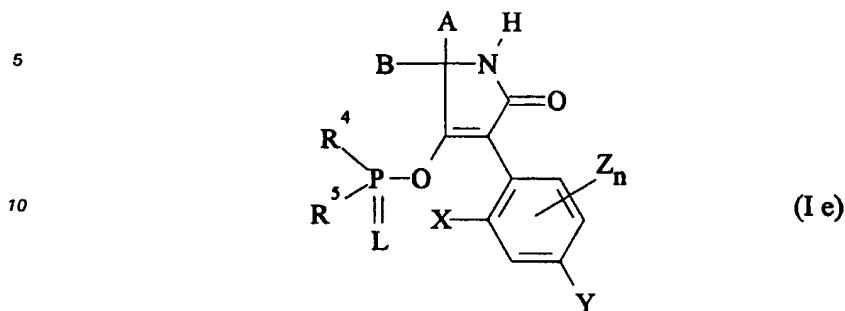
50 R³-SO₂-Cl (VIII)

in welcher

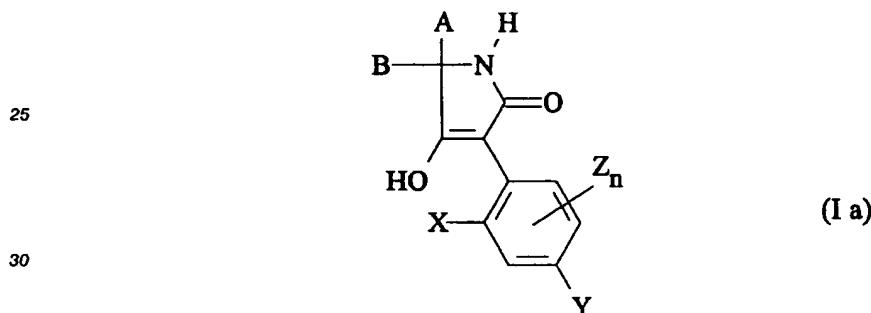
R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

55 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt;
oder

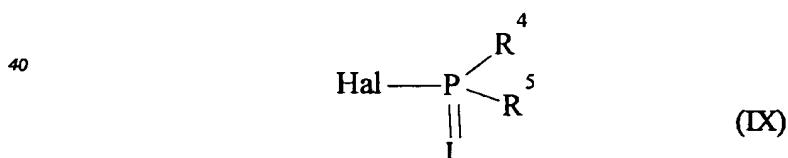
(F) man erhält Verbindungen der Formel (Ie)



in welcher
 A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man
 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia) bzw. deren Enole



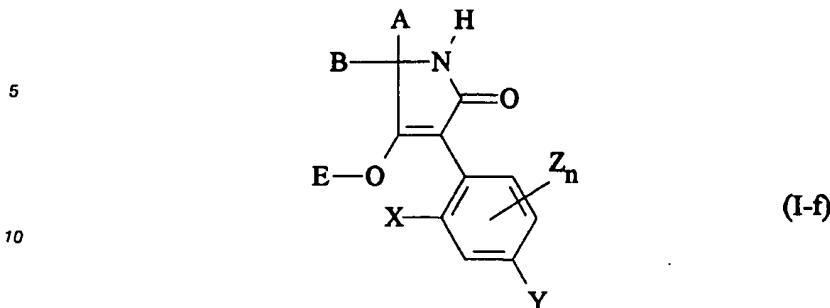
in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



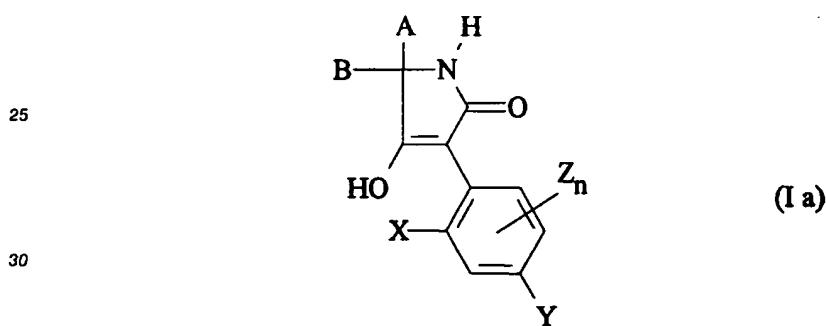
45

in welcher
 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
 50 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureb-
 indemittels
 umsetzt;
 oder
 (G) man erhält Verbindungen der Formel (If)

55



15 in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 und
 E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
 wenn man Verbindungen der Formel (Ia)
 20

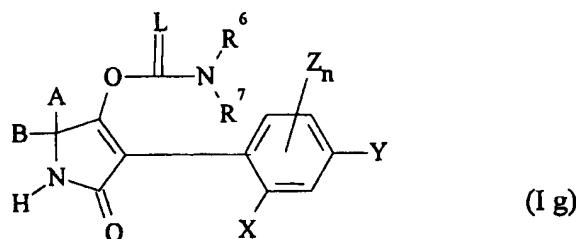


35 in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (X) und (XI)

40 Me_sOH_t (X)



in welchen
 50 Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,
 s und t für die Zahl 1 und 2 und
 R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
 stehen,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.
 55 (H) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (g)



10

in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

15

20

25

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Verbindungen der allgemeinen Formel (XII)

R⁶-N=C=L (XII)

in welcher

35 L und R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators
oder
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XIII)

40

45

in welcher

50 L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 1-H-3-Arylpiperidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen auszeichnen.

Für die allgemeinen Formeln der vorliegenden Anmeldung gilt, daß:

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, bevorzugt für einen C₃-C₆-Spirocyclus, der einfach oder mehrfach durch Alkyl, Cycloalkyl, Haloalkyl, Alkoxy,

A, B Thioalkyl, Halogen oder Phenyl substituiert sein kann steht oder
 und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt für einen C₃-C₆-
 Spirocyclus steht, der mit einer gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoff-
 und/oder Schwefelatome unterbrochenen Alkylendiyl-, oder durch einen Alkylendioxyl-
 oder durch eine Alkylendithioyl-gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom,
 an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Spirocyclus bildet
 oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt für einen C₃-C₆-
 Spirocyclus steht, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den C-Atomen, an die
 sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen
 substituierten gesättigten oder ungesättigten Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder
 Schwefel unterbrochen sein kann.

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind steht besonders bevorzugt für
 einen C₃-C₆-Spirocyclus, der einfach oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cyclo-
 alkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Thioalkyl, Fluor, Chlor oder Phenyl substi-
 tuiert sein kann oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind besonders bevorzugt für einen
 C₃-C₆-Spirocyclus steht, der mit einer gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoff-
 oder Schwefelatome unterbrochenen Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder
 durch eine Alkylendithiooxyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an
 das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Spirocyclus bildet oder

A,B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind besonders bevorzugt für einen
 C₃-C₆-Spirocyclus steht, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den C-Atomen,
 an die sie gebunden sind, für eine durch Alkyl(C₁-C₃), Alkoxy(C₁-C₃) oder Fluor,
 Chlor, Brom substituierten gesättigten oder ungesättigten Cyclus stehen, der durch
 Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann.

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind steht ganz besonders bevorzugt
 für einen C₃-C₆-Spirocyclus, der mindestens einfach oder mehrfach durch Methyl,
 Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluorme-
 thyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy, tert.-
 Butoxy, Methylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind ganz besonders bevorzugt für
 einen C₃-C₆-Spirocyclus steht, der mit einer gegebenenfalls durch ein Sauerstoff-
 oder Schwefelatom unterbrochenen Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl-Gruppe
 substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren
 fünf- bis siebengliedrigen Spirocyclus bildet oder

A,B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind ganz besonders bevorzugt für
 einen C₃-C₆-Spirocyclus steht, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den C-Atomen,
 an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder
 sechsgliedrigen Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein
 kann..

X steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy.
 X steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy.
 X steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Fluor, Chlor,
 Brom, Methoxy oder Ethoxy.

Y steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-
 Halogenalkyl.

Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder
 C₁-C₂-Halogenalkyl.

Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl,
 i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.

Z steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy.

Z steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy.

Z steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-
 Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy.

n steht bevorzugt für eine Zahl von 0 - 3.

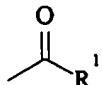
n steht besonders bevorzugt für eine Zahl von 0 - 2.

n steht ganz besonders bevorzugt für eine Zahl von 0 - 1.

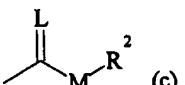
G

steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

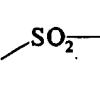
5



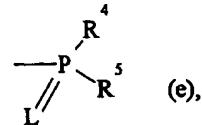
(b),



(c),



(d),



(e),

10

15

E

L und M

R

in welchen

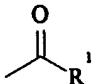
für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel stehen,

1 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl steht,für gegebenenfalls durch Halogen und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₆-Alkyl steht,30 R²für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,35 R³, R⁴ und R⁵unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₃-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,40 R⁶ und R⁷unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen C₃-C₆-Alkenylenring stehen,

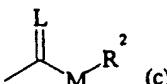
45 G

steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

50



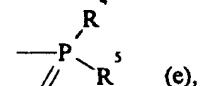
(b),



(c),



(d),

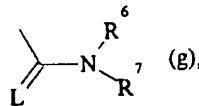


(e),

55

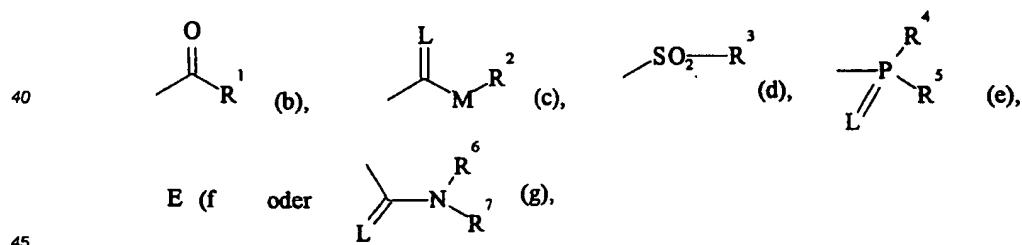
E (f

oder



(g),

		in welchen
	E	für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
	L und M	jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
5	R ¹	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₁₆ -Alkyl, C ₂ -C ₁₆ -Alkenyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₁₆ -Alkylthio-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₆ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
10		für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,
		für gegebenenfalls durch Halogen-, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkyl steht,
15		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom- und/oder C ₁ -C ₄ -Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und C ₁ -C ₄ -Alkyl-substituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₅ -alkyl steht,
20	R ²	für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino und C ₁ -C ₄ -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C ₁ -C ₅ -alkyl steht,
25	R ³ , R ⁴ und R ⁵	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₁₆ -Alkyl, C ₃ -C ₁₆ -Alkenyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₆ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl steht,
30	R ⁶ und R ⁷	für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₃ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
35	G	<u>unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-)alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,</u>
		<u>unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel substituierten C₃-C₆-Alkenylenring stehen,</u>
		<u>steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen</u>



		in welcher
	E	für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und
	L und M	für Sauerstoff und/oder Schwefel stehen,
50	R ¹	für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C ₁ -C ₁₄ -Alkyl, C ₂ -C ₁₄ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkylthio-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₄ -alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
55		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro-substituiertes Phenyl steht,
		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₃ -alkyl steht,
		für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Furanoyl,

Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl-, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₃-C₁₄-Alkenyl,
 C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,
 oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl,
 Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, C₁-C₄-Alkylthio, für
 gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy
 oder Phenylthio stehen.
 R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom
 substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl,
 C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor,
 Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl
 steht, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel
 substituierten C₄-C₆-Alkylenring stehen.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (Ia) genannt:

25

30

35

40

45

50

55

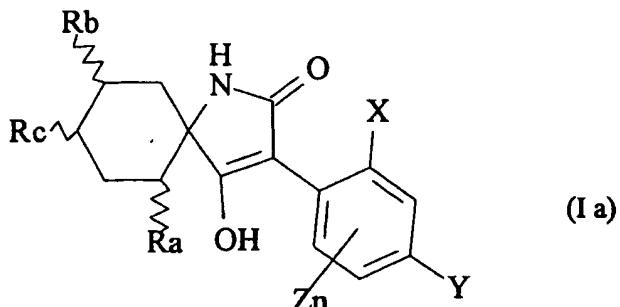


Tabelle 1:

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c
5	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H
10	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃
	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅
15	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇
	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉
20	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃
	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c
5	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H
10	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃
	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅
15	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇
	Cl	H	6-F	H	H	t-C ₄ H ₉
20	Cl	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃
	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H
25	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H
	Cl	H	6-Cl	H	H	CH ₃
30	Cl	H	6-Cl	H	H	C ₂ H ₅
	Cl	H	6-Cl	H	H	i-C ₃ H ₇
35	Cl	H	6-Cl	H	H	t-C ₄ H ₉
	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H
	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H
45	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃
	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅

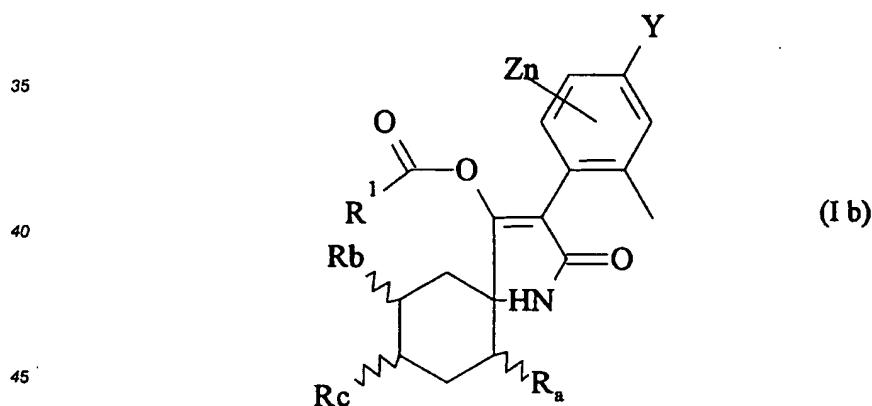
50

55

Tabelle 1: (Fortsetzung)

	X	Y	Zn	R _a	R _b	R _c
5	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇
10	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉
	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H
	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇
	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden
30 Verbindungen der Formel (Ib) genannt:



50

55

Tabelle 2

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₃
10	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	CH ₃
15	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃
20	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃
25	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃
30	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	CH ₃
35	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
40	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	CH ₃
45	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	CH ₃
50	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃
55	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃
	Cl	H	6-F	H	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃
	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H	CH ₃

45

50

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H	CH ₃
10	Cl	H	6-Cl	H	H	CH ₃	CH ₃
15	Cl	H	6-Cl	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃
20	Cl	H	6-Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃
25	Cl	H	6-Cl	H	H	t-C ₄ H ₉	CH ₃
30	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
35	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃
40	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
45	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃
50	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
55	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃
10	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃
	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	CH ₃
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇
20	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇
25	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
30	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇
	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
35	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇
	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
40	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇
	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇

45

50

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
10	Cl	H	6-F	H	H	t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇
	Cl	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
15	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇
	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
20	Cl	H	6-Cl	H	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇
	Cl	H	6-Cl	H	H	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
25	Cl	H	6-Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
	Cl	H	6-Cl	H	H	t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇
30	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇
35	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇
40	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
45	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇
	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇

50

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇
10	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇
35	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉
40	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉
45	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	t-C ₄ H ₉
50	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉
55	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉
60	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
65	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
70	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉
75	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉
80	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	t-C ₄ H ₉

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉
10	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉
15	Cl	H	6-F	H	H	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
20	Cl	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
25	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉
30	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉
35	Cl	H	6-Cl	H	H	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉
40	Cl	H	6-Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉
45	Cl	H	6-Cl	H	H	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
50	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉
55	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉
60	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉
65	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉
70	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
10	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	t-C ₄ H ₉
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
40	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	
45	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	
50							
55							

Tabelle 2 (Fortsetzung)

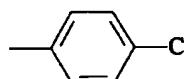
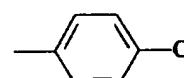
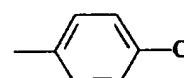
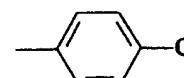
	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	
10	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	
15	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	
20	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	
25	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	
30	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	
35	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	
40	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	
45							
50							
55							

Tabelle 2 (Fortsetzung)

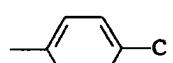
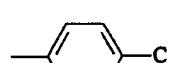
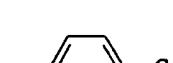
	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	
10	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	
15	Cl	H	6-F	H	H	t-C ₄ H ₉	
20	Cl	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃	
25	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H	
30	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H	
35	Cl	H	6-Cl	H	H	CH ₃	
40							
45							
50							
55							

Tabelle 2 (Fortsetzung)

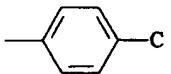
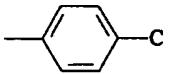
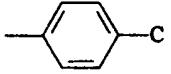
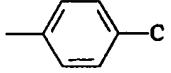
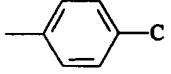
	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	Cl	H	6-Cl	H	H	C ₂ H ₅	
10	Cl	H	6-Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	
15	Cl	H	6-Cl	H	H	t-C ₄ H ₉	
20	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	
25	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	
30	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	
35	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
40							
45							
50							
55							

Tabelle 2 (Fortsetzung)

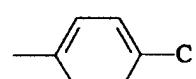
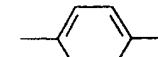
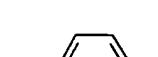
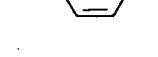
	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	
10	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	
15	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	
20	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	
25	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	
40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	
45							
50							
55							

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	R ¹
5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	
10	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	

30 Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (Ic) genannt:

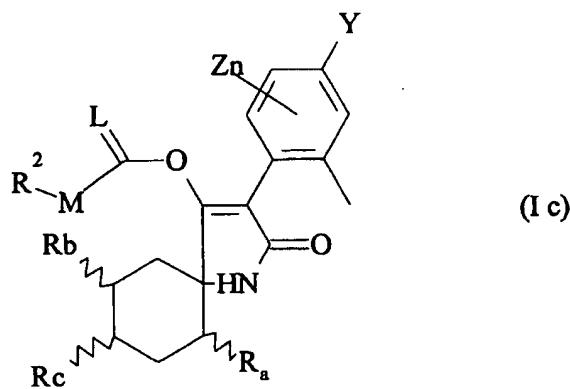


Tabelle 3:

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅
10	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅
15	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅
20	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	C ₂ H ₅
25	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	C ₂ H ₅
30	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	C ₂ H ₅
35	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅
40	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅
45									
50									
55									

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅
10	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅
15	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	O	O	C ₂ H ₅
20	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	C ₂ H ₅
25	Cl	H	6-F	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	C ₂ H ₅
30	Cl	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅
35	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅
40	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅
45	Cl	H	6-Cl	H	H	C ₂ H ₅	O	O	C ₂ H ₅
50	Cl	H	6-Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	C ₂ H ₅
	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅
	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅
	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅
	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	C ₂ H ₅

55

55

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	C ₂ H ₅
10	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	C ₂ H ₅
	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅
	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅
	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	O	O	C ₂ H ₅
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	C ₂ H ₅
	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	C ₂ H ₅
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅
	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	O	O	i-C ₃ H ₇
35	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	O	O	i-C ₃ H ₇
	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	O	O	i-C ₃ H ₇
40	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	i-C ₃ H ₇
	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	i-C ₃ H ₇
45	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	i-C ₃ H ₇
	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	i-C ₃ H ₇

50

55

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	O	O	i-C ₃ H ₇
10	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	O	O	i-C ₃ H ₇
15	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	O	O	i-C ₃ H ₇
20	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	O	O	i-C ₃ H ₇
25	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	i-C ₃ H ₇
30	Cl	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃	O	O	i-C ₃ H ₇
35	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H	O	O	i-C ₃ H ₇
40	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O	O	i-C ₃ H ₇
45	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	i-C ₃ H ₇
50	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	O	O	i-C ₃ H ₇

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	i-C ₃ H ₇
10	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	i-C ₃ H ₇
15	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	i-C ₃ H ₇
20	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	i-C ₃ H ₇
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	i-C ₃ H ₇
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	O	O	i-C ₃ H ₇
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	O	O	i-C ₃ H ₇
40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	i-C ₃ H ₇
45	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	i-C ₃ H ₇
50	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	O	O	i-C ₃ H ₇
	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	O	O	s-C ₄ H ₉
	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	O	O	s-C ₄ H ₉
	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	O	O	s-C ₄ H ₉
	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	s-C ₄ H ₉
	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	s-C ₄ H ₉
	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	s-C ₄ H ₉

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	s-C ₄ H ₉
10	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	O	O	s-C ₄ H ₉
15	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	O	O	s-C ₄ H ₉
20	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	O	O	s-C ₄ H ₉
25	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	O	O	s-C ₄ H ₉
30	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	s-C ₄ H ₉
35	Cl	H	6-F	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	s-C ₄ H ₉
40	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	CH ₃	O	O	s-C ₄ H ₉
45	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H	O	O	s-C ₄ H ₉
50	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	s-C ₄ H ₉
55	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	O	s-C ₄ H ₉

Tabelle 3: (Fortsetzung)

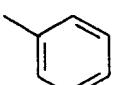
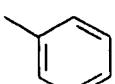
	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	O	O	s-C ₄ H ₉
10	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	s-C ₄ H ₉
15	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	s-C ₄ H ₉
20	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	s-C ₄ H ₉
25	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	s-C ₄ H ₉
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	O	O	s-C ₄ H ₉
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	s-C ₄ H ₉
40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	O	O	s-C ₄ H ₉
45	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	O	O	
50	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	O	O	

Tabelle 3: (Fortsetzung)

5	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
10	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	O	O	
15	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
20	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
25	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
30	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	O	O	
35	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	O	O	
40									
45									
50									
55									

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	O	O	
10	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
15	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
20	Cl	H	6-F	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
25	Cl	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃	O	O	
30	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H	O	O	
35	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H	O	O	

40

45

50

55

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	H	6-Cl	H	H	CH ₃	O	O	
10	Cl	H	6-Cl	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
15	Cl	H	6-Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
20	Cl	H	6-Cl	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
25	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O	O	
30	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	
35	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	O	
40									
45									
50									
55									

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	O	O	
10	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
15	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
20	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
25	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	O	O	
40									
45									
50									
55									

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	O	O	
10	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	O	O	

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3: (Fortsetzung)

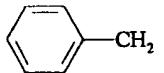
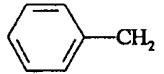
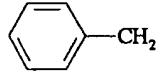
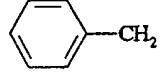
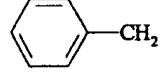
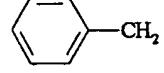
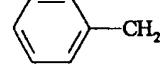
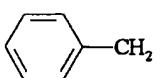
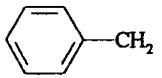
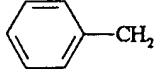
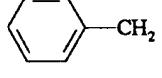
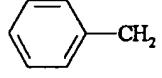
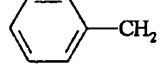
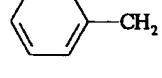
	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	O	O	
10	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	O	O	
15	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	O	O	
20	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
25	Cl	Cl	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
30	Cl	Cl	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
35	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	O	
40	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	
45									
50									
55									

Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	H	6-F	CH ₃	H	H	O	O	
10	Cl	H	6-F	H	CH ₃	H	O	O	
15	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	O	O	
20	Cl	H	6-F	H	H	CH ₃	O	O	
25	Cl	H	6-F	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
30	Cl	H	6-F	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
35	Cl	H	6-F	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
40	Cl	H	6-F	H	CH ₃	CH ₃	O	O	

45

50

55

Tabelle 3: (Fortsetzung)

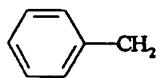
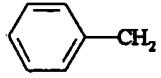
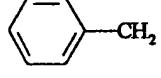
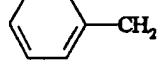
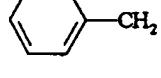
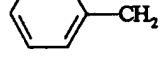
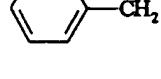
	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	Cl	H	6-Cl	CH ₃	H	H	O	O	
10	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	H	O	O	
15	Cl	H	6-Cl	H	H	CH ₃	O	O	
20	Cl	H	6-Cl	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
25	Cl	H	6-Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
30	Cl	H	6-Cl	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
35	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O	O	
40	Cl	H	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	O	O	
45									
50									
55									

Tabelle 3: (Fortsetzung)

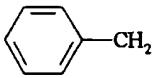
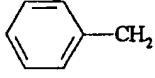
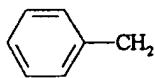
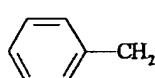
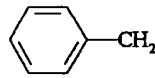
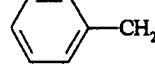
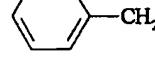
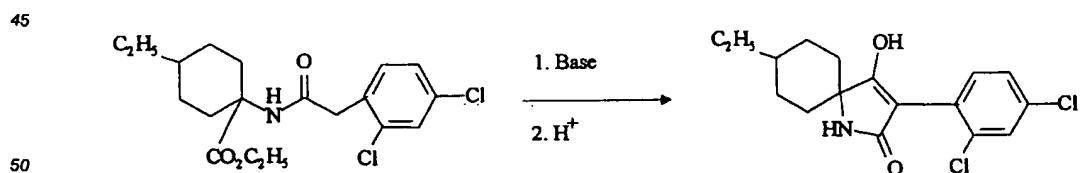
5	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
10	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	
15	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	O	
20	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	O	O	
25	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
30	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
35	CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
40	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	
45									
50									
55									

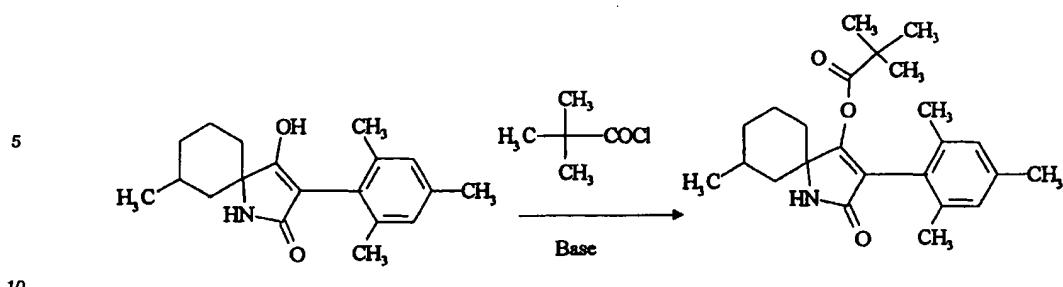
Tabelle 3: (Fortsetzung)

	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _c	L	M	R ²
5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	
10	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	O	O	
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	O	O	
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	O	O	
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	O	O	
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	O	O	
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	O	O	

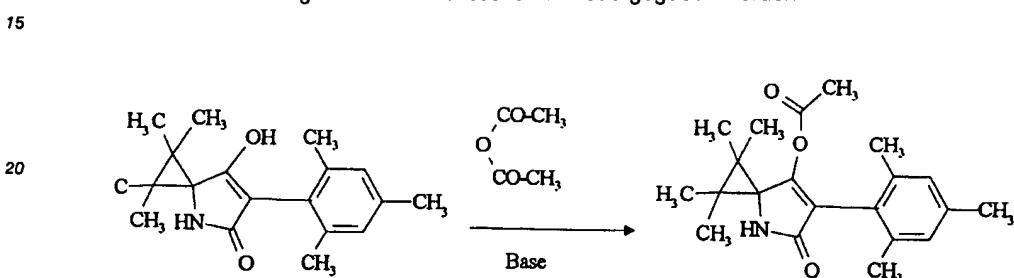
40 Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-2,4-Dichlorphenylacetyl-1-amino-4-ethylcyclohexan-carbonsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



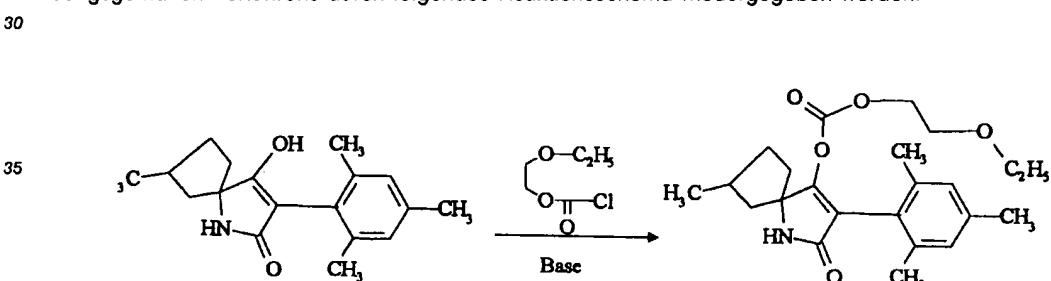
55 Verwendet man gemäß Verfahren (B) (Variante a) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(3-methyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



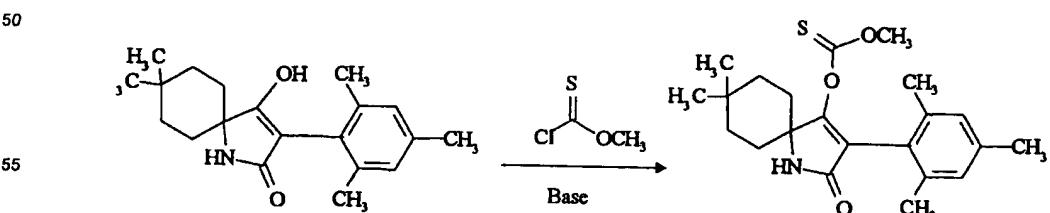
Verwendet man gemäß Verfahren B (Variante β) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(tetramethyl)-dimethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (C) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(3-methyl)-tetramethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

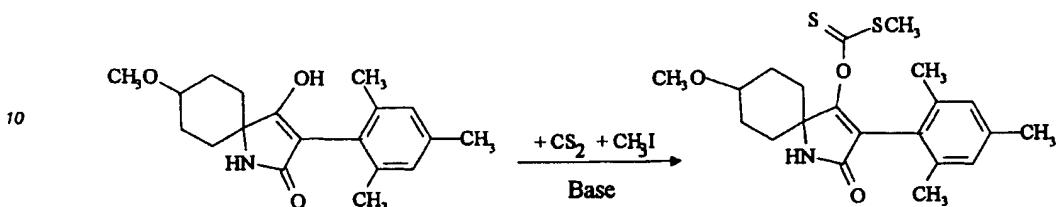


Verwendet man gemäß Verfahren (D_a) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4,4-dimethyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (D_B) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-methoxy)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

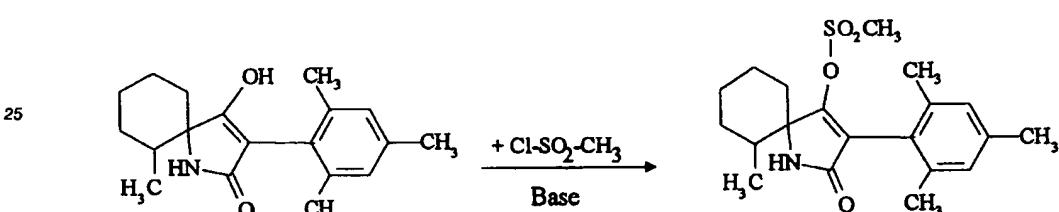
5



15

Verwendet man gemäß Verfahren (E) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(2-methyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

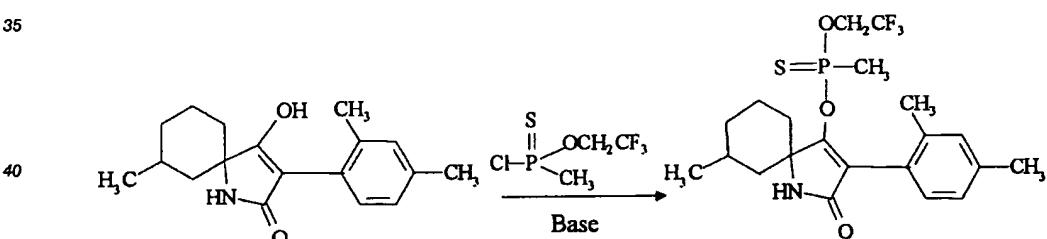
20



30

Verwendet man gemäß Verfahren (F) 3-(2,4-Dimethylphenyl)-5,5-(3-methyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

35

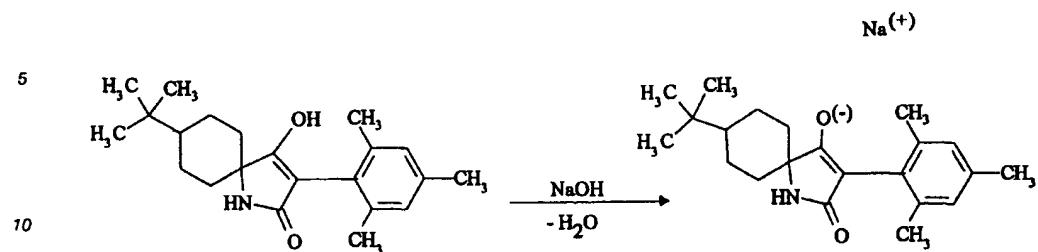


45

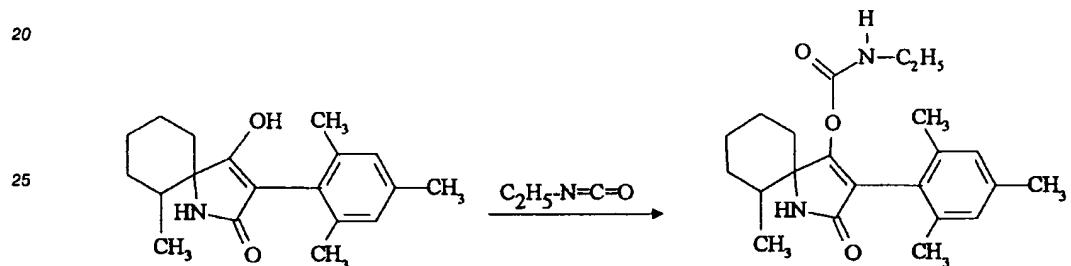
Verwendet man gemäß Verfahren (G) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-tert-butyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

50

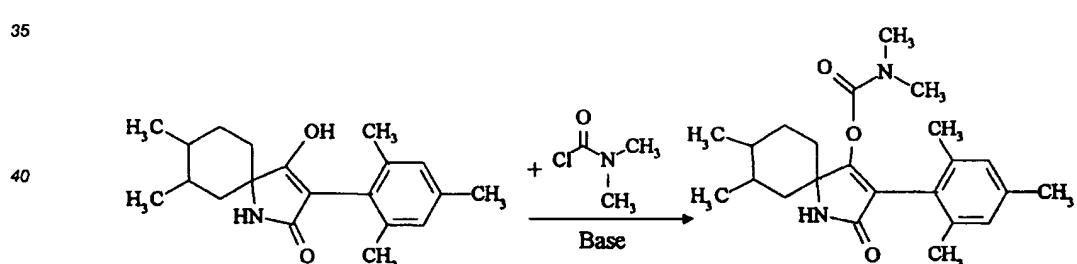
55



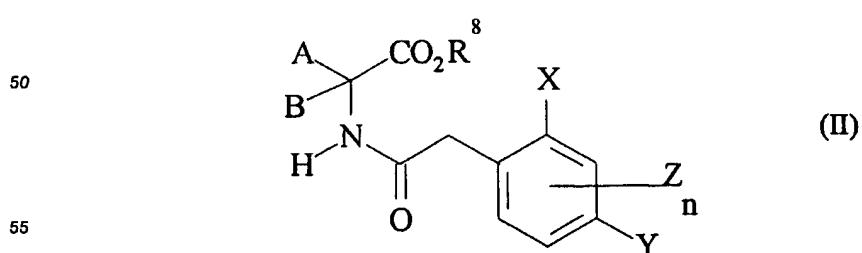
15 Verwendet man gemäß Verfahren (H_a) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(2-methyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



30 Verwendet man gemäß Verfahren (H_b) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(3,4-dimethyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



45 Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

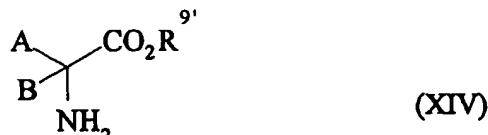


in welcher

A, B, X, Y, Z, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,
 sind neu und Gegenstand einer nicht zum veröffentlichten Stand der Technik gehörenden Patentanmeldung
 der Anmelderin (vgl. die Deutsche Patentanmeldung P).

5 Man erhält z.B. Acyl-aminosäureester der Formel (II), wenn man
 Aminosäurederivate der Formel (XIV),

10



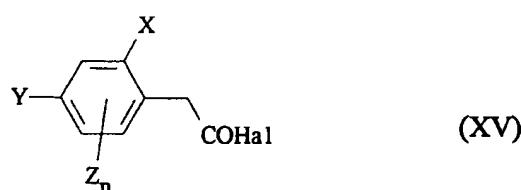
15

in welcher

20 R9' für Wasserstoff (XIVa) und Alkyl (XIVb) steht
 und

A und B die oben angegebene Bedeutung haben
 mit Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV)

25

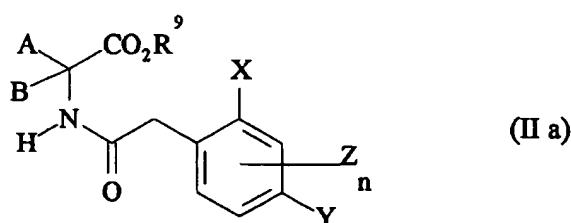


30

in welcher

35 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 Hal für Chlor oder Brom steht,
 acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indien J. Chem. 6, 341-5, 1968)
 oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (IIa),

40



45

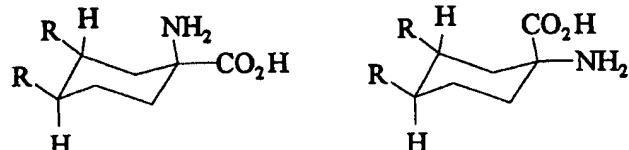
50 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 und
 R⁹ für Wasserstoff steht,
 verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

55 Die substituierten Cyclohexylaminocarbonsäuren der Formel (XIVa) sind im allgemeinen nach der
 Bucherer-Bergs-Reaktion oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unter-
 schiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Reaktion
 vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber β bezeichnet), in welchen die Reste R und

die Carboxylgruppe äquatorial stehen während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.

5



10

Bucher-Bergs-Synthese
(β -Isomeres)

Strecker-Synthese
(α -Isomeres)

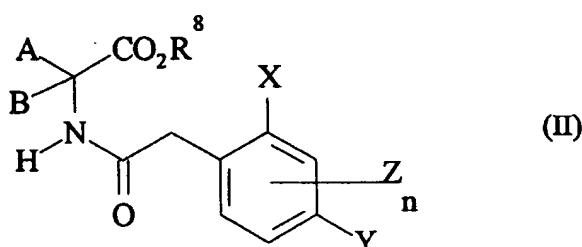
15

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei den obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

20

25



30

in welcher

A, B, X, Y, Z, n und R8 die oben angegebene Bedeutung haben,
herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XVI)

35

40

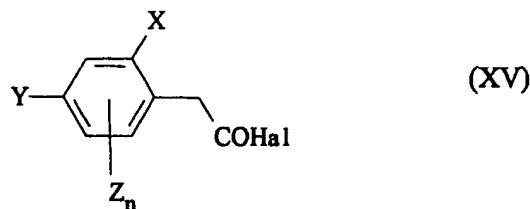


in welcher

A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phenylsäurehalogeniden der Formel (XV)

45

50

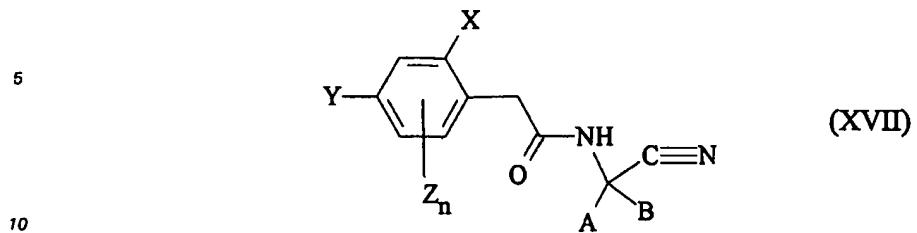


55

in welcher

X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
Hal für Chlor oder Brom steht,

zu Verbindungen der Formel (XVII)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15 umsetzt, die anschließend einer schwefelsauren Alkoholyse unterworfen werden.

Die Verbindungen der Formel (XVII) sind ebenfalls neu und Gegenstand einer nicht zum veröffentlichten Stand der Technik gehörenden Patentanmeldung der Anmelderin (vgl. die Deutsche Patentanmeldung P).

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Zwischenprodukten die folgenden Verbindungen der Formel (II) genannt:

20 N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

25 N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-ethylcyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

30 N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-ethyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

35 N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester,

N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

40 N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1-amino-4-ethyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2-Chlor-6-fluorphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

45 N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-ethyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

50 N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

55 N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäure-methylester,

N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure-methylester.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Zwischenprodukten die folgenden Verbindungen der Formel (IIa) genannt:

- N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- 5 N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-ethyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäure,
- 10 N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- 15 N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-ethyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure,
- 20 N-(2-Chlor-6-fluorophenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2-Chlor-6-fluorophenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2-Chlor-6-fluorophenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2-Chlor-6-fluorophenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2-Chlor-6-fluorophenylacetyl)-1-amino-4-ethyl-cyclohexancarbonsäure,
- 25 N-(2-Chlor-6-fluorophenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2-Chlor-6-fluorophenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2-Chlor-6-fluorophenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- 30 N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-ethyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäure,
- 35 N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-2-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-methyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-3,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäure,
- 40 N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-ethyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-isopropyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-tert-butyl-cyclohexancarbonsäure,
- N-(2,4-Dimethylphenylacetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure.

Verbindungen der Formel (IIa) sind beispielsweise aus den Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XV) und Aminosäuren der Formel (XIVa) nach Schotten-Baumann (Organikum, 9. Auflage, 446 (1970) VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin) erhältlich.

Die zur Durchführung der erfundungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (IV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (V), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VI), Alkyhalogenide der Formel (VII), Sulfonsäurechloride der Formel (VIII), Phosphorverbindungen der Formel (IX) und Metallhydroxide oder Amine der Formel (X) und (XI) und Isocyanate oder Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (II) in welcher A, B, X, Y, Z, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfundungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol,

ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A)

5 alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 oder TDA 1, eingesetzt werden können. Weiterhin
10 können

Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkolate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A)

15 innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 250 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C und 150 °C.

Adogen 464 = Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid

TDA 1 = Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck

20 durchgeführt. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

25 Das Verfahren (Ba) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Ba) bei Verwendung der Säurehalogenide alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol,
30 außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

35 Verwendet man die entsprechenden Carbonsäurehalogenide so kommen als Säurebindermittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Ba) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.
40

45 Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Ba) auch bei der Verwendung von Carbonsäurehalogeniden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

50 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Ba) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehydriden der Formel (IV) umsetzt.

55 Verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) als Reaktionskomponente der Formel (IV) Carbonsäureanhydride, so können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäurehydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) auch bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

5 Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Chlorameisäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V) umsetzt.

10 Verwendet man die entsprechenden Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetallaloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

15 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

20 Bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester als Carbonsäure-Derivate der Formel (V) können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20 °C und +100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester der Formel (V) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

30 Beim Herstellungsverfahren (D) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VI) bei 0 bis 120 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C um.

35 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, , Sulfone, Sulfoxide.

40 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt. Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

45 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

50 Beim Herstellungsverfahren (D₂) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50 °C und insbesondere bei 20 bis 30 °C.

55 Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (Ia) durch Zusatz eines Deprotonierungsmittels (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (Ia) solange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Röhren bei Raumtemperatur.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70 °C und insbesondere bei 20 bis 50 °C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid (VIII) bei -20 bis 150 °C, vorzugsweise bei 0 bis 70 °C um.

5 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenechlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

10 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

15 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ie) auf 1 Mol der Verbindung (Ia), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei

20 Temperaturen zwischen -40 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen -10 und 110 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen aller inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

25 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen

30 Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Metallhydroxiden (X) oder Aminen (XI) umsetzt.

35 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20 °C und 100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

40 Bei Herstellungsverfahren (H_a) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 50 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

45 Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinnlaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (H_b) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

50 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Sulfone oder Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt

55 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (Ia) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*

10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*,

15 *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*,

20 *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

30 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocoptis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varive stis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Antho nomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Cono derus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solsti tialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Stomoxys spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spp.*

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

55 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Amblyomma spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spp.*, *Tetranychus spp.*

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) oder gegen die Larven der grünen Reiszikade (*Nephrotettix cincticeps*) gegen die Raupen der Kohlschabe *Plutella maculipennis*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis*, *Cucurbita*.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: *Oryza*, *Zea*, *Triticum*, *Hordeum*, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus*, *Allium*. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese

Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölbaum-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachauflaufverfahren. Sie können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräsern eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfaktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerde, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfatablauungen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvri ge, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (AMETHYDIONE) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff (METABENZTHIAZURON) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METAMITRON) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METRIBUZIN) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage. Weiterhin kommen 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D); 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB); 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure (2,4-DP); 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (BENTAZON); Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat (BIFENOX); 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (BROMOXYNIL); 2-Chlor-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl-benzolsulfonamid (CHLORSULFURON); 2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäure, deren Methyl- oder deren Ethylester (DICLOFOPMETHYL); 4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN); 2-4-[6-Chlor-2-benzoxazolyl]-oxy-phenoxy-propionsäure, deren Methyl- oder deren Ethylester (FENOXAPROP); [(4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyl)-oxy]-essigsäure bzw. deren 1-Methylheptylester (FLUROXYPYR); Methyl-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-4(5)-methylbenzoat (IMAZAMETHABENZ); 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL); N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff (ISOPROTURON); (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure (MCPP); (4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (MCPP); N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid (MEFENACET); 2-[[((4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino)-carbonyl]-amino]-sulfonylbenzoesäure oder deren (METSULFURON); N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN); 0-(6-Chlor-3-phenylpyridazin-4-yl)-S-octyl-thiocarbonat (PYRIDATE); 4-Ethylamino-2-t-butyl-amino-6-methylthio-s-triazin (TERBUTRYNE); 3-[[[[((4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino)-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-carbonsäure- (THIAMETURON) in Frage. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

35 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, 40 Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

45 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

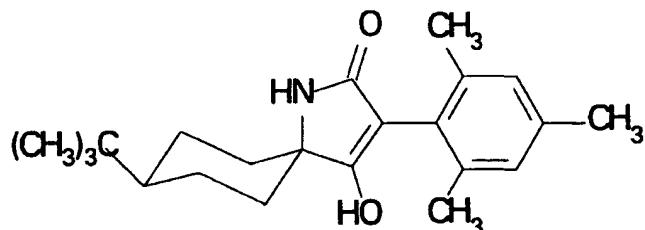
Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel (Ia-1)

5

10



15

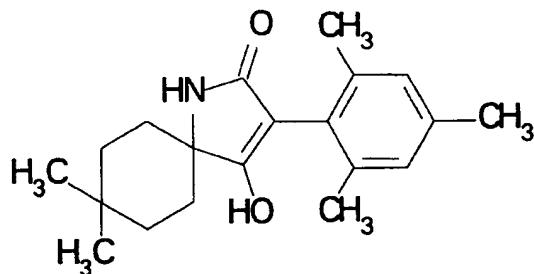
4,14g (0,0138 Mol) Natriumhydrid werden in 70 ml absolutem Toluol suspendiert und am Rückfluß erhitzt. Dazu werden 25,6g (0,069 Mol) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-t-butyl-cyclohexancarbonsäuremethylester in 140 ml absolutem Toluol zugetropft und anschließend so lange weiter am Rückfluß erhitzt, bis die Reaktion beendet ist. (Dünnschichtchromatographische Kontrolle). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird unter Eiskühlung Ethanol zugetropft, bis kein Wasserstoff mehr entweicht. Danach wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Ethanol aufgenommen und bei 0-20 °C in ca. 10%ige Salzsäure eingerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan erhält man 14,90g (63% der Theorie) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-t-butyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion vom Schmelzpunkt Fp.:>220 °C. (β -Isomer)

Beispiel (Ia-2)

30

35

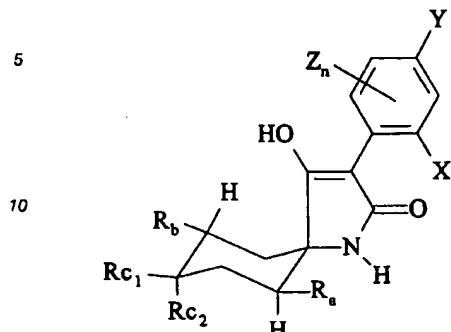
40



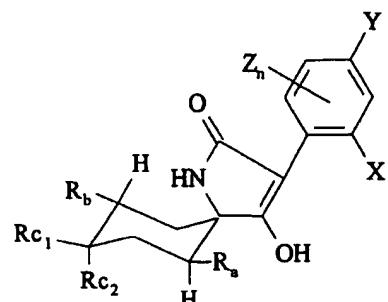
45 37,2g (0,331 Mol) Kalium-tert.-butylat werden in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran bei Rückflußtemperatur erhitzt. Dazu werden 52g (0,151 Mol) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4,4-dimethyl-cyclohexancarbonsäuremethylester in 510 ml absolutem Toluol zugetropft und 90 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz auf Raumtemperatur gebracht und 500 ml Wasser dazugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die Toluolphase mit 220 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Toluol gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur mit 50 ml konzentrierte Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung in 300 ml Methyl-tert.-butylether aufgeschlämmt und abgesaugt.

Man erhält 44,9g (95% der Theorie) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4,4-dimethyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion vom Schmelzpunkt Fp.:>220 °C.

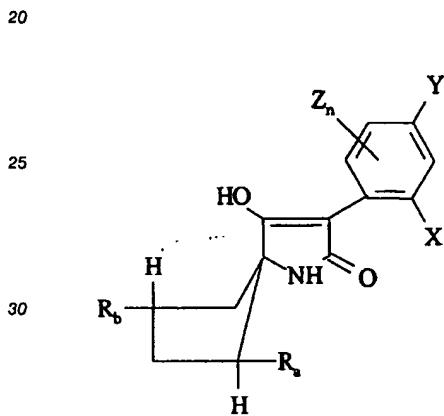
55 Analog zu Beispiel (Ia-1) und (Ia-2) und gemäß den allgemeinen Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren, werden die nachfolgenden in Tabelle 4 aufgeführten Endprodukte der Formel (Ia) als α -Isomer oder β -Isomer erhalten:



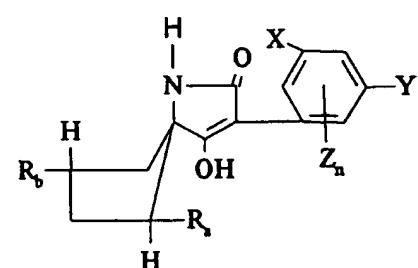
Ia
(α -Isomer)



Ia
(β -Isomer)



Ia
(α -Isomer)



Ia
(β -Isomer)

40

45

50

55

Tabelle 4:

	Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	phys. Konst. Fp.: °C	Isomer
5	(Ia-3)	Cl	Cl	H	CH ₃	H	H	H	146	αa
10	(Ia-4)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	H	>220	a
15	(Ia-5)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	>220	α
20	(Ia-6)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	217	α
25	(Ia-7)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	H	130-140	α
30	(Ia-8)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	>220	α
35	(Ia-9)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	190-198	α
40	(Ia-10)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	120	β
45	(Ia-11)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	>220	β
50	(Ia-12)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	>220	α
55	(Ia-13)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	207-209	β
60	(Ia-14)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	188-499	β
65	(Ia-15)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	205-207	α
70	(Ia-16)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	149-200	α
75	(Ia-17)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	196-202	β
80	(Ia-18)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	212-213	α
85	(Ia-19)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	>220	β

50

55

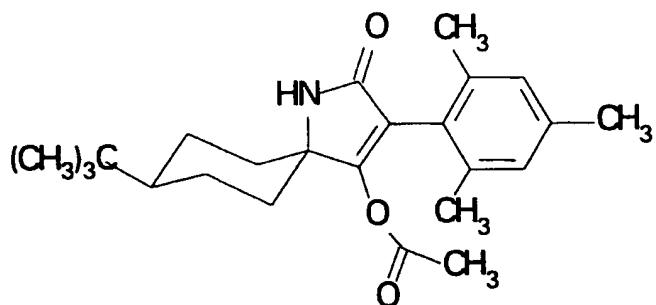
	Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	phys. Konst. Fp.: °C	Isomer
5	(Ia-20)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	>220	β
	(Ia-21)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	235	β
10	(Ia-22)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -		H	H	>220	α
	(Ia-23)	Cl	Cl	H	-CH ₂ -		H	H	215-217	α
15	(Ia-24)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	-	-	183-185	α
	(Ia-25)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	-	-	>220	α
20	(Ia-26)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	H	>260	α
	(Ia-27)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	H	252-253	β
25	(Ia-28)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	>230	α
	(Ia-29)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	-(CH ₂) ₅ -		>220	-
30	(Ia-30)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	239-240	α
	(Ia-31)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	O-CH ₃	H	>220	α
35	(Ia-32)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	O-CH ₃	H	>220	β
	(Ia-33)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅	H	186	β
40	(Ia-34)	Cl	Cl	H	H	H	C ₃ H ₇	H	182	β
	(Ia-35)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₃ H ₇	H	197	β
45	(Ia-36)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₃ H ₇	H	206	β
	(Ia-37)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	i-C ₃ H ₇	H	196-205	β
50	(Ia-38)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	214	β

Beispiel (Ib-1)

5

10

15



5,12g (0,015 Mol) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-t-butyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion werden in 60 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 2,1 ml Triethylamin versetzt. Bei 0 bis 10 °C werden 1,13 ml 20 Acetylchlorid in 5 ml absolutem Dichlormethan zugegeben. Das Ende der Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch ermittel. Anschließend wird zweimal mit jeweils 100 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand wird aus Essigester/n-Hexan umkristallisiert.

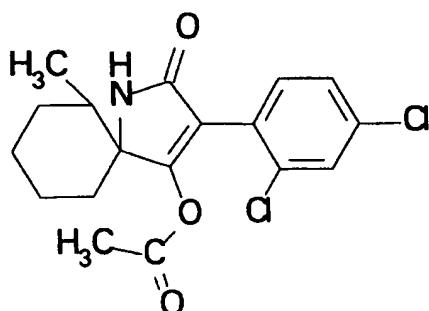
25 Man erhält 2 g (35% der Theorie) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-t-butyl)-pentamethylen-4-acetoxy- Δ^3 -pyrrolin-2-on vom Schmelzpunkt Fp.:>220 °C. (b-Isomer).

Beispiel (Ib-2)

30

35

40

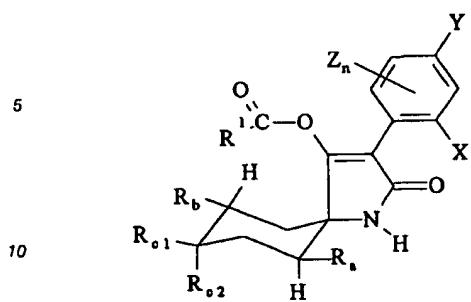


Analog zu Beispiel (Ib-1) erhält man 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(2-methyl)-pentamethylen-4-acetoxy- Δ^3 -pyrrolin-2-on vom Schmelzpunkt Fp.: 138 °C. (Isomerengemisch)

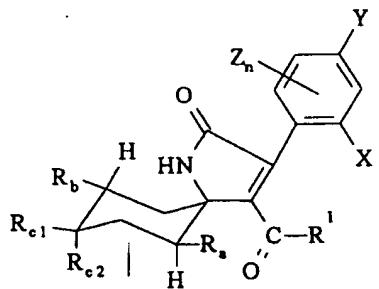
45 Analog zu Beispiel (Ib-1) und (Ib-2) und gemäß den allgemeinen Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren werden die nachfolgend in Tabelle 5 aufgeführten Endprodukte der Formel (Ib) als α -Isomer oder β -Isomer erhalten.

50

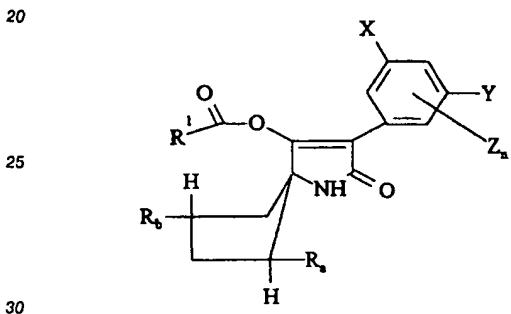
55



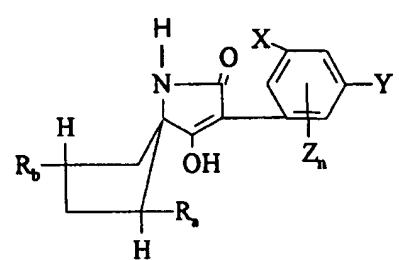
15 Ib
(α -Isomer)



Ib
(β -Isomer)



Ib (α -Isomer)



Ib
(β -Isomer)

40

45

50

55

Tabelle 5

	Bsp.	Nr.	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	R ¹	phys. Konst.	Iso- Fp.: °C mer
10	(Ib-3)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	218	α
	(Ib-4)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	>220°	α
15	(Ib-5)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	H	t-C ₄ H ₉	180	α
	(Ib-6)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	215	α
20	(Ib-7)		Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	146-147	α
	(Ib-8)		Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	191	α
	(Ib-9)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	214	α
25	(Ib-10)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	221	α
	(Ib-11)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	220	β
30	(Ib-12)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	>220	β
	(Ib-13)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	228	α

35

40

45

50

55

Tabelle 5: (Fortsetzung)

Bsp.	Nr.	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	R ¹	phys.	
										Konst.	Iso- mer
(Ib-14)		Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	217-218	β
(Ib-15)		Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	162-163	β
(Ib-16)		Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉	188-190	β
(Ib-17)		CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃	218-220	β
(Ib-18)		CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	148-150	β
(Ib-19)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	204	α
(Ib-20)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	173	α
(Ib-21)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	122	α
(Ib-22)		CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	234	α
(Ib-23)		CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	166-167	α
(Ib-24)		CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	201	α
(Ib-25)		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	>220	β

45

50

55

Tabelle 5: (Fortsetzung)

5 Bsp. Nr.	phys.								Konst. Fp.: °C	Iso- mer
	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	R ¹		
10 (Ib-26)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	201-203	α
15 (Ib-27)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	183-185	α
15 (Ib-28)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	183-185	α
15 (Ib-29)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	151-152	β
20 (Ib-30)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H		180	β
25 (Ib-31)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H		170-176	β
30 (Ib-32)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H		215	β
35 (Ib-33)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	201-202	α
35 (Ib-34)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	179-181	α
40 (Ib-35)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	202-205	α
40 (Ib-36)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	177-179	α
45 (Ib-37)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	t-C ₄ H ₉	175-177	α
45 (Ib-38)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	212-213	β

50

55

Tabelle 5: (Fortsetzung)

5	Bsp.	phys.									
		Nr.	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	R ¹	Konst.
10	(Ib-39)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	176-178	β
15	(Ib-40)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	217-218	β
20	(Ib-41)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	199-201	β
25	(Ib-42)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	205-206	β
30	(Ib-43)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -		H	H	CH ₃	225-228	α
35	(Ib-44)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -		H	H	i-C ₃ H ₇	179-182	α
40	(Ib-45)	Cl	Cl	H	-CH ₂ -		H	H	i-C ₃ H ₇	177-179	α
45	(Ib-46)	Cl	Cl	H	-CH ₂ -		H	H	t-C ₄ H ₉	223-226	α
50	(Ib-47)	Cl	Cl	H	-CH ₂ -		H	H	CH ₃	233-235	α
55	(Ib-48)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	-	-	CH ₃	210-213	α
	(Ib-49)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	-	-	i-C ₃ H ₇	169-171	α
	(Ib-50)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	-	-	CH ₃	188	α
	(Ib-51)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	-	-	i-C ₃ H ₇	164	α
	(Ib-52)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	H	CH ₃	222-224	α
	(Ib-53)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	H	i-C ₃ H ₇	161-163	α

45

50

55

Tabelle 5: (Fortsetzung)

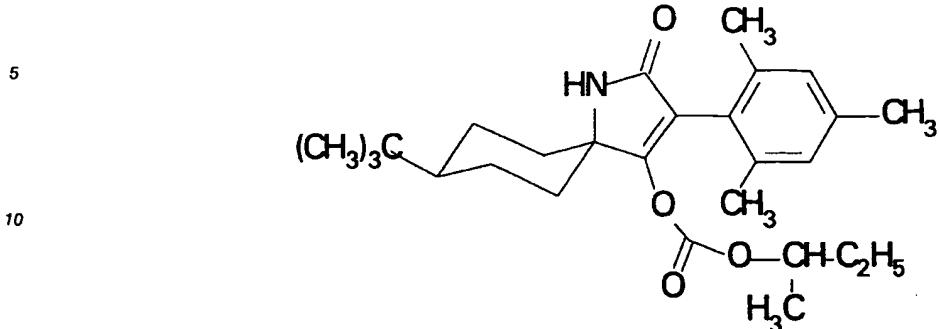
5	Bsp.									phys.	
	Nr.	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	R ¹	Konst.	Iso-
										Fp.: °C	mer
10	(Ib-54)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	224-225	α
	(Ib-55)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	>220	-
15	(Ib-56)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	217-218	-
	(Ib-57)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	>220	-
20	(Ib-58)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	>220	-
	(Ib-59)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	-(CH ₂) ₅ -		i-C ₃ H ₇	208-210	-
25	(Ib-60)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	193	α
	(Ib-61)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	177-179	α
30	(Ib-62)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	t-C ₄ H ₉	>220	α
	(Ib-63)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	OCH ₃	H	CH ₃	>220	α
35	(Ib-64)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	OCH ₃	H	i-C ₃ H ₇	181-182	α
	(Ib-65)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	OCH ₃	H	i-C ₃ H ₇	187-189	β
40	(Ib-66)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	196	β
	(Ib-67)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	172	β

45

Beispiel (Ic-1)

50

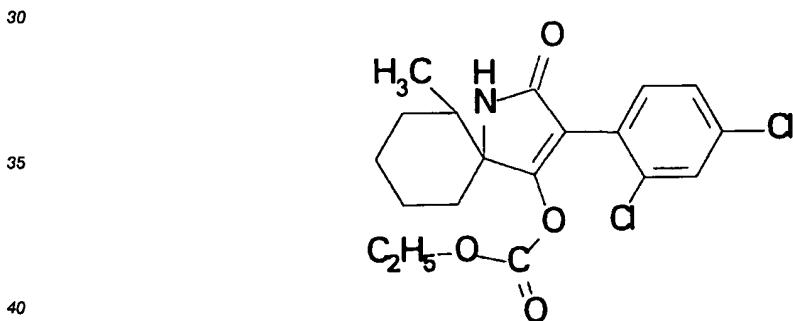
55



5,12 g (0,015 Mol) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-t.-butyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion werden in 60 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 2,1 ml Triethylamin versetzt. Bei 0-10 °C werden 2,05 g 20 Chlorameisensäure-sec-butylester in 5 ml absolutem Dichlormethan zugegeben und der Ansatz bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Ende der Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch ermittelt. Anschließend wird zweimal mit jeweils 100 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus 25 Essigester/n-Hexan umkristallisiert.

Man erhält 4,4 g (66% der Theorie) Kohlensäure-O-(sec.-butyl)-ester-O-[3-(2,4,6-trimethylphenyl)-5,5-(4-t.-butyl)-pentamethylen- Δ^3 -pyrrolin-4-yl-2-on] vom Schmelzpunkt Fp. > 220 °C. (β -Isomer).

Beispiel (Ic-2)

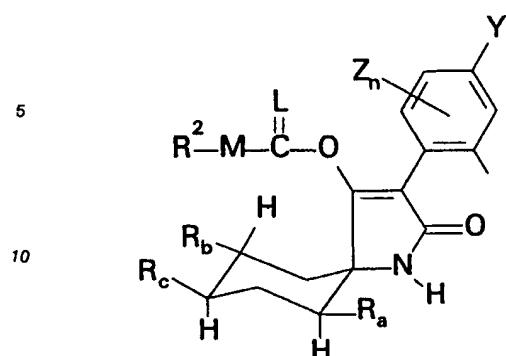


Analog zu Beispiel (Ic-1) erhält man Kohlensäure-O-(sec.-butyl)-ester-O-[3-(2,4,6-trimethylphenyl)-5,5-(4-t.-butyl)-pentamethylen- Δ^3 -pyrrolin-4-yl-2-on] vom Schmelzpunkt Fp.: 170 °C (Isomerengemisch)

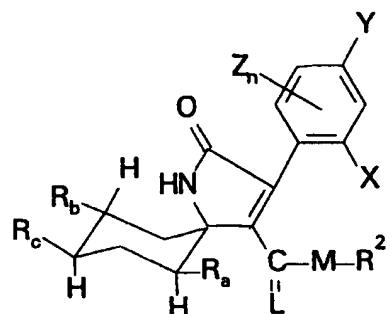
45 Analog zu Beispiel (Ic-1) und (Ic-2) und gemäß den allgemeinen Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren, werden die nachfolgend in Tabelle 6 aufgeführten Endprodukte der Formel (Ic) als α -Isomer oder β -Isomer erhalten.

50

55

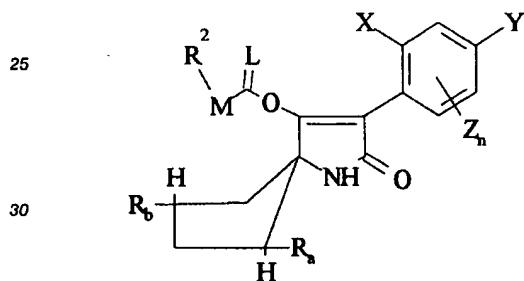


Ic
(α -Isomer)

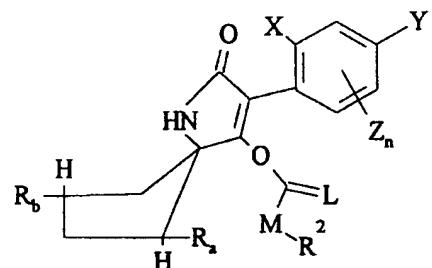


Ic
(β -Isomer)

20



Ic
(α -Isomer)



Ic
(β -Isomer)

35

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 6

Bsp.-Nr.:	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	L	M	R ₂	Fp.: °C	Iso-mer
(Ic-3)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	H	O	O	C ₂ H ₅	167	α
(Ic-4)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	H	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	188	α
(Ic-5)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅	168	α
(Ic-6)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	>220	β
(Ic-7)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	S	CH ₂ -C ₆ H ₅	148-150	β
(Ic-8)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	S	CH ₂ -C ₆ H ₅	141-143	α
(Ic-9)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	S	sec.-C ₄ H ₉	134-136	α
(Ic-10)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	S	i-C ₃ H ₇	77-79	α
(Ic-11)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	133	α
(Ic-12)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅	194	α
(Ic-13)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	192	α
(Ic-14)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅	190-191	β
(Ic-15)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	>220	β
(Ic-16)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅	202-203	β

55

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.:	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	L	M	R ₂	Fp.: °C	Iso-mer
(Ic-17)	Cl	Cl	H	H	CH ₃	H	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	179-180	β
(Ic-18)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅	165-166	β
(Ic-19)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	169-171	β
(Ic-20)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅	209	α
(Ic-21)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	171	α
(Ic-22)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	O	O	C ₂ H ₅	151	α
(Ic-23)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	144	α
(Ic-24)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅	>220	β
(Ic-25)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅	170-173	α
(Ic-26)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	146-148	α
(Ic-27)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	O	O	C ₂ H ₅	166-168	α
(Ic-28)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	199-203	α
(Ic-29)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	O	O	C ₂ H ₅	188-190	α
(Ic-30)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	171-173	α
(Ic-31)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅	197-198	β
(Ic-32)	Cl	Cl	H	H	H	CH ₃	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	227-228	α

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.:	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	L	M	R ₂	Fp.: °C	Iso-mer	
(Ic-33)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	0	0	0	0	i-C ₃ H ₇	202-204	β
(Ic-34)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	0	0	0	0	C ₂ H ₅	193-194	β
(Ic-35)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	0	0	0	0	sec.-C ₄ H ₉	168-169	β
(Ic-36)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	0	0	0	CH ₃	206	β
(Ic-37)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	H	0	0	0	i-C ₃ H ₇	>220	β
(Ic-38)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -	H	H	0	0	0	0	C ₂ H ₅	183-186	α
(Ic-39)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -	H	H	0	0	0	0	sec.-C ₄ H ₉	159-161	α
(Ic-40)	Cl	Cl	H	-CH ₂ -	H	H	0	0	0	0	C ₂ H ₅	153-155	α
(Ic-41)	Cl	Cl	H	-CH ₂ -	H	H	0	0	0	0	sec.-C ₄ H ₉	155-157	α
(Ic-42)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	-	-	0	0	0	C ₂ H ₅	173-176	α
(Ic-43)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	H	-	-	0	0	0	sec.-C ₄ H ₉	186-189	α
(Ic-44)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	-	-	0	0	0	C ₂ H ₅	194	α
(Ic-45)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	CH ₃	-	-	0	0	0	sec.-C ₄ H ₉	187	α
(Ic-46)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	H	0	0	0	C ₂ H ₅	155-156	α
(Ic-47)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	H	0	0	0	sec.-C ₄ H ₉	185-186	α
(Ic-48)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	0	0	0	C ₂ H ₅	225-226	α

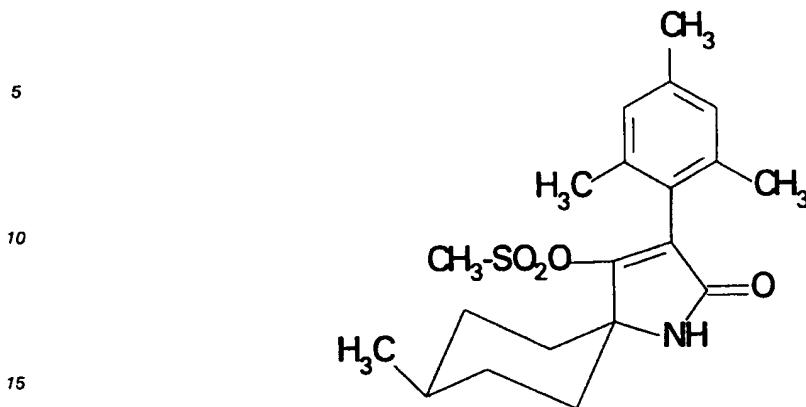
55

Tabelle 6. (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.:	X	Y	Z _n	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	L	M	R ₂	Fp.: °C	Iso-mer
(Ic-49)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	198-199	α
(Ic-50)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	C ₂ H ₅	>220	-
(Ic-51)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	sec.-C ₄ H ₉	220-221	-
(Ic-52)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	-(CH ₂) ₅ -	O	O	O	C ₂ H ₅	227-229	-
(Ic-53)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	-(CH ₂) ₅ -	O	O	O	sec.-C ₄ H ₉	206-208	-
(Ic-54)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	O	O	C ₂ H ₅	143	α
(Ic-55)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	177-179	α
(Ic-56)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	OCH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅	182	α
(Ic-57)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	OCH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅	154	β
(Ic-58)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	O	O	C ₂ H ₅	236	β
(Ic-59)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	179	β
(Ic-60)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	O	O	C ₂ H ₅	204	β
(Ic-61)	Cl	Cl	H	H	H	C ₂ H ₅	H	O	O	sec.-C ₄ H ₉	198	β

Beispiel (Id-1)

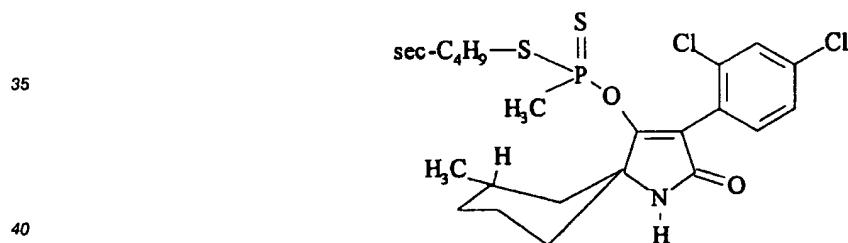
55



20 5,99 g (0,02 Mol) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-methyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion werden in 70 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 2,8 ml Triethylamin versetzt. Bei 0 °C bis 10 °C werden 2,29 g Methansulfonsäurechlorid in 5 ml absolutem Dichlormethan zugetropft. Das Ende der Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch ermittelt. Anschließend wird zweimal mit jeweils 200 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Aufschlämmen des Rückstandes in Essigester erhält man 3,1 g (41 % der Theorie) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-methyl)-pentamethylen-4-methylsulfonyloxy- Δ^3 -pyrrolin-2-on vom Schmelzpunkt Fp.: 205-206 °C (α -Isomer).

25

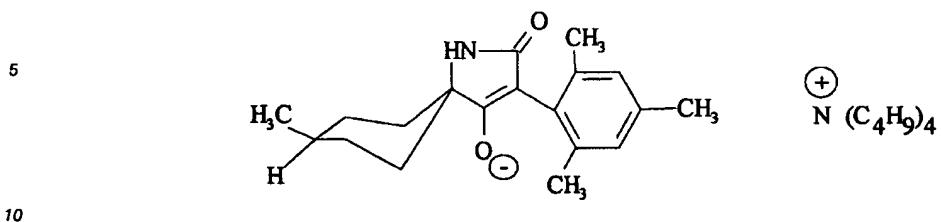
30 Beispiel (Ie - 1) (α -Isomer)



45 2 g (6,2 mmol) 3-(2,4-Dichlorophenyl)-5,5-(3-methyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion werden in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und mit 1 ml Triethylamin versetzt. Nach Zugabe von 1,5 g (7 mmol) Methyl-sek.-butylthiophosphonsäurechlorid wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Cyclohexan / Essigester 2 : 1 chromatographiert. Man erhält 1,7 g (37% der Theorie) der oben angegebenen Verbindung vom Schmelzpunkt Fp.: 69 °C (α -Isomer).

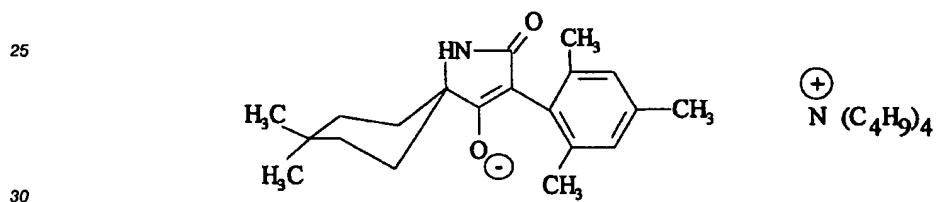
50

Beispiel (If - 1)



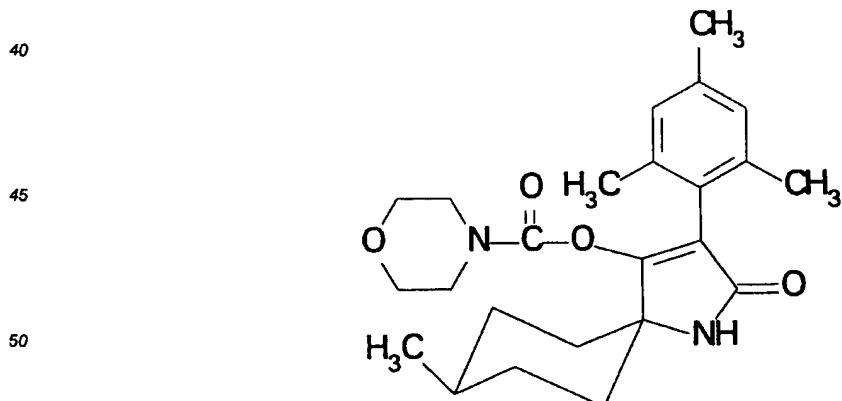
15 2,99g (10mmol) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-methyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion werden in 40ml absolutem Methylenechlorid suspendiert. Nach Zugabe von 6,24g Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (40%-ig) wird 15 Min. nachgerührt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Diisopropylether zur Kristallisation gebracht. Nach Absaugen erhält man 5,1g (94% der Theorie) der oben gezeigten Verbindung vom Schmelzpunkt Fp.: 125 °C (β -Isomer).

20 Beispiel (If - 2)



35 Analog zu Beispiel If-1 erhält man die Verbindung If-2 vom Schmelzpunkt Fp.: 110 °C.

Beispiel (Ig-1)



55

5,99 g (0,02 Mol) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-methyl)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion werden in 70 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 2,8 ml Triethylamin versetzt. Bei 0 bis 10 °C werden 2,34 ml

Morpholincarbamidsäurechlorid in 5 ml Dichlormethan zugegeben und der Ansatz bei Raumtemperatur weitergeführt, bis das Reaktionsende nach dünnenschichtchromatographischer Kontrolle erreicht ist. Danach wird zweimal mit jeweils 200 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Aufschlämmen des Rückstandes in 5 Essigester erhält man 2,3 g (28 % der Theorie) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-methyl)-pentamethylen-4-(morpholincarbamoyl)- Δ^3 -pyrrolin-2-on vom Schmelzpunkt Fp.: 197-198 °C. (α -Isomer)

Beispiel (Ig-2)

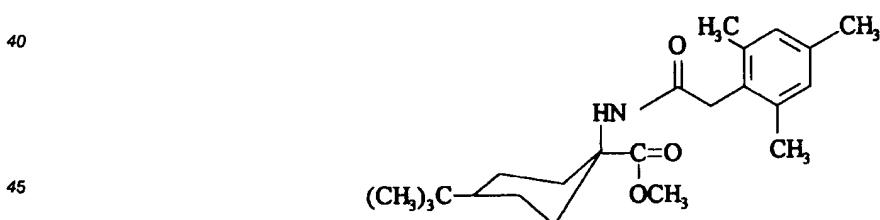
10 Analog zu Beispiel (Ig-1) erhält man 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(4-methyl)-pentamethylen-4-(morpholincarbamoyl)- Δ^3 -pyrrolin-2-on vom Schmelzpunkt Fp.: 189-193 °C. (β -Isomer)
Analog werden die Beispiele der Tabelle 7 erhalten:

15 Tabelle 7

20	Bsp.-									Fp.:	Iso-		
25	Nr.:	X	Y	Zn	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	L	°C	mer		
(Ig-3)	CH ₃	CH ₃		H	H	H	CH ₃	H	O	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	>220	β	
(Ig-4)	CH ₃	CH ₃		H	H	H	CH ₃	H	O	CH ₃	CH ₃	>220	β
(Ig-5)	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	167	β	

Herstellung der Ausgangsverbindungen

35 Beispiel (II-1)



(II-1)

50 (β -Isomer)

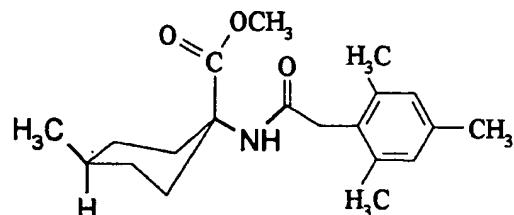
55 29,1 g (0,117 Mol) 1-Amino-1-cyclohexancarbonsäure-4-(t-butyl)-methylester hydrochlorid werden in 300 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit 34,4 ml (0,246 Mol) Triethylamin versetzt. Bei 0 bis 10 °C werden 23 g Mesitylenessigsäurechlorid in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran zugetropft und der Ansatz bei Raumtemperatur weitergeführt. Das Reaktionsende wird dünnenschichtchromatographisch bestimmt. Der Ansatz wird in

0,5 l Eiwasser mit 100 ml 1 N Salzsäure eingerührt und mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknen der organischen Phase wird das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird aus Toluol/n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 25,6 g (59 % der Theorie) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-1-amino-4-tert.-butyl-cyclohexancarbonsäuremethylester vom Schmelzpunkt

5 Fp.: 153-154 °C. (β -Isomer)

Beispiel (II-2)

10



15

20 Man legt 148 g (1.52 mol) konz. Schwefelsäure vor und tropft bei 30-40 °C eine Lösung von 90.9 g (0.30 mol) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-4-methyl-1-aminocyclohexannitril in 600 ml Methylenchlorid zu. Nach 2 h werden 212 ml abs. Methanol bei 40 °C zugetropft und noch 6 h bei 40-70 °C nachgeführt.

Zur Aufarbeitung röhrt man das Reaktionsgemisch in Eiwasser ein, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht die org. Phase mit NaHCO₃-Lsg, trocknet und rotiert ein. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Toluol/n-Hexan.

25 Ausbeute: 73.9 g (73% d.Th.) N-(2,4,6-Trimethylphenylacetyl)-4-methyl-1-aminocyclohexancarbonsäuremethylester vom Fp. 146 °C.

30 Analog zu Beispiel (II-1) und gemäß den allgemeinen Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren, werden die nachfolgend in Tabelle 8 aufgeführten Ausgangsverbindungen der Formel (II) als (α -Isomer) oder (β -Isomer) erhalten:

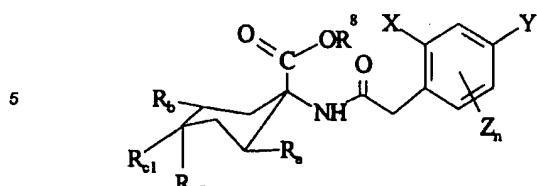
35

40

45

50

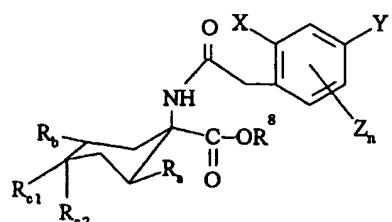
55



10

II

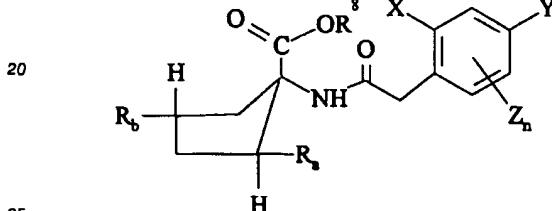
(α -Isomer)



II

(β -Isomer)

15

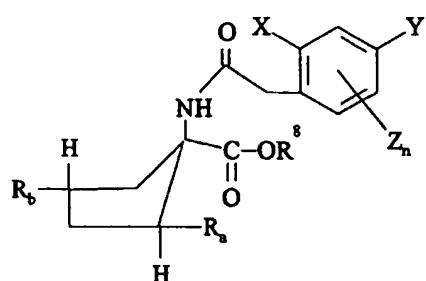


25

II

30

(α -Isomer)



II

(β -Isomer)

35

40

45

50

55

Tabelle 8

	Besp.								phys. Konst.	Iso-	
	Nr.	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	X	Y	Z _n	R ⁸	Fp.: °C	mer
10	(II-2)	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	146	α
	(II-3)	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	H	CH ₃	118	α
15	(II-4)	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	149-151	β
	(II-5)	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	103-104	α
20	(II-6)	CH ₃	H	H	H	Cl	Cl	H	CH ₃	156	α
	(II-7)	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	123-124	β
25	(II-8)	H	CH ₃	H	H	Cl	Cl	H	CH ₃	144	α
	(II-9)	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	142	-
30	(II-10)	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	160	α
	(II-11)	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	127-128	α
35	(II-12)	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	147	α
	(II-13)	H	CH ₃	CH ₃	H	Cl	Cl	H	CH ₃	138	α
40	(II-14)	H	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	137-139	α
	(II-15)	H	H	C ₂ H ₅	H	Cl	Cl	H	CH ₃	103-105	α
45	(II-16)	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	144-145	α
	(II-17)	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	129-130	β

50

55

Tabelle 8 (Fortsetzung)

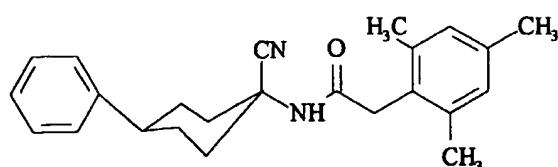
5	Besp.								phys. Konst. Fp.: °C	Iso- mer	
	Nr.	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	X	Y	Z _n			
10	(II-18)	H	H	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	116-118	α
15	(II-19)	H	H	C ₆ H ₁₁	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	208-210	α
20	(II-20)	H	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	207	α
25	(II-21)	H	H	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	153-154	-
30	(II-22)	H	CH ₃	H	H	Cl	Cl	H	CH ₃	147-148	β
35	(II-23)	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	H	CH ₃	151-152	β
40	(II-24)	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	123-124	β
45	(II-25)	H	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	131	β
50	(II-26)	H	H	C ₂ H ₅	H	Cl	Cl	H	CH ₃	106	β
55	(II-27)	H	CH ₃	-	-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	83-85	α
60	(II-28)	CH ₃	H	-	-	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	107-108	α
65	(II-29)	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	105	β
70	(II-30)	H	H	C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	155	β
75	(II-31)	H	H	C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	131	β
80	(II-32)	H	H	C ₃ H ₇	H			H	CH ₃	106	β
85	(II-33)	H	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	145	β
90	(II-34)	H	H	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	118	β

Beispiele für die Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel XVII:

Beispiel XVII-1

5

10



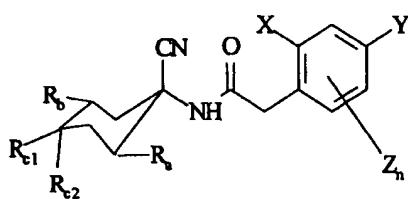
15 Zu 40g (0,2 Mol) 1-Amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäurenitril und 28ml (0,2 Mol) Triethylamin in 400 ml absolutem Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C bis 10°C tropfenweise unter Rühren 39,3g (0,2 Mol) Mesitylenessigsäurechlorid (vergl. z.B. Tetrahedron 31, 2691-2694 [1975]) in 40 ml absolutem Tetrahydrofuran und röhrt nach beendeter Zugabe bei Raumtemperatur bis im Dünnenschichtchromatogramm kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Zur Aufarbeitung gibt man die Reaktionsmischung unter Rühren in
 20 eine Mischung aus 1000 ml Eiswasser und 200 ml 1N-Salzsäure, saugt ausgefallenen Feststoff ab, löst den Rückstand in Dichlormethan, trennt die wässrige Phase ab, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

Man erhält 65g (91 % der Theorie) an N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-4-phenylcyclohexancarbonsäure-nitril vom Schmelzpunkt 235-238 °C.

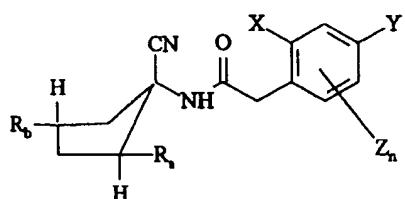
25 Analog zu Beispiel XVII-1 und gemäß den allgemeinen Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren, werden die nachfolgend in der Tabelle 9 aufgeführten Ausgangsverbindungen der Formel XVII erhalten:

30

35



XVII



XVII

40

45

50

55

Tabelle 9

Bsp.-Nr.:	R _a	R _b	R _{c1}	R _{c2}	X	Y	Z _n	Fp.: °C
5	XVII-2	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	183-184
	XVII-3	CH ₃	H	H	Cl	Cl	H	153
	XVII-4	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	202
	XVII-5	H	H	CH ₃	Cl	Cl	H	203
10	XVII-6	H	CH ₃	H	Cl	Cl	H	189
	XVII-7	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	176
	XVII-8	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	174
	XVII-9	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	153
15	XVII-10	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	198
	XVII-11	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	204-206
	XVII-12	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	185
	XVII-13	H	H	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H	194
	XVII-14	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	190-192
	XVII-15	H	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	159-160
20	XVII-16	H	H	C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	208
	XVII-17	H	H	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	198-201
	XVII-18	H	CH ₃	-	-	CH ₃	CH ₃	139
	XVII-19	CH ₃	H	-	-	CH ₃	CH ₃	142

25

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

30 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

35 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

40 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegende Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (Ia-10), (Ia-11), (Ib-11), (Ib-12), (Ig-1).

Beispiel B

45 Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

55 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegende Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (Ia-10), (Ia-11), (Ib-12), (Ig-1).

Beispiel C

Nephrotettix-Test

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (*Nephrotettix cincticeps*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele Überlegende Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (Ia-10), (Ia-11), (Ib-11), (Ib-12), (Ig-1).

Beispiel D

20 Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

25 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

30 Es bedeuten:
0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

35 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel: (Ia-10), (Ia-11), (Ib-12), (Ib-11), (Ic-6).

Beispiel E

40 Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther
45 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

50 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

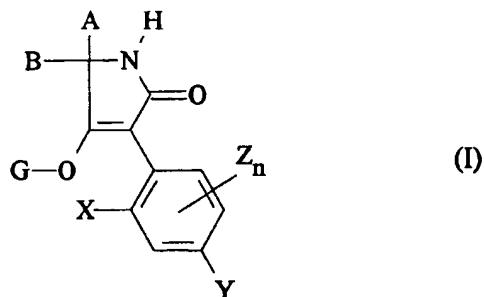
Es bedeuten:
0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

55 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel: (Ia-10), (Ia-11), (Ib-11), (Ib-12).

Patentansprüche

1. Substituierte 1-H-3-Arylpyrrolidin-2,4-dion Derivate der Formel (I)

5



10

15

in welcher
A und Bgemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen substi-
tuierteren Cyclus stehen,

20

X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

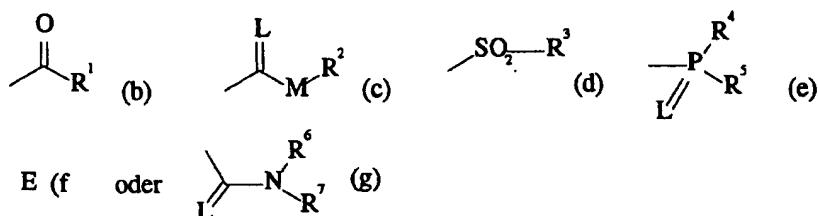
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

25



30

steht,

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

40

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetarylalkyl steht,

45

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

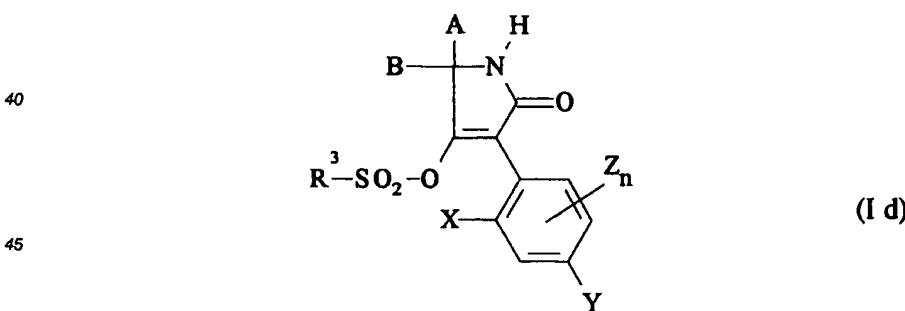
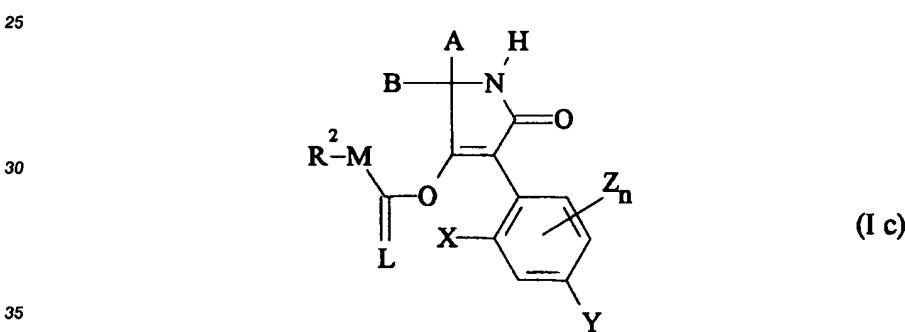
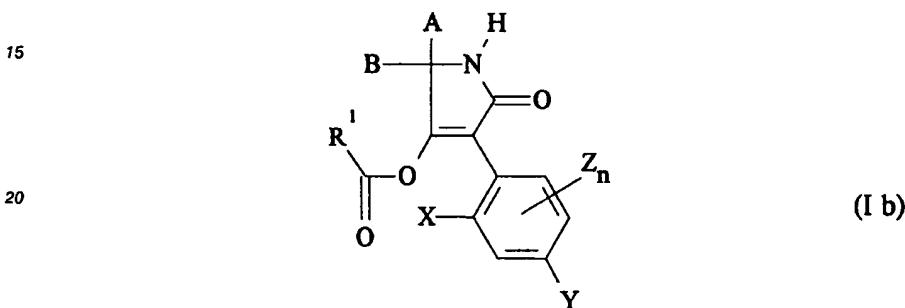
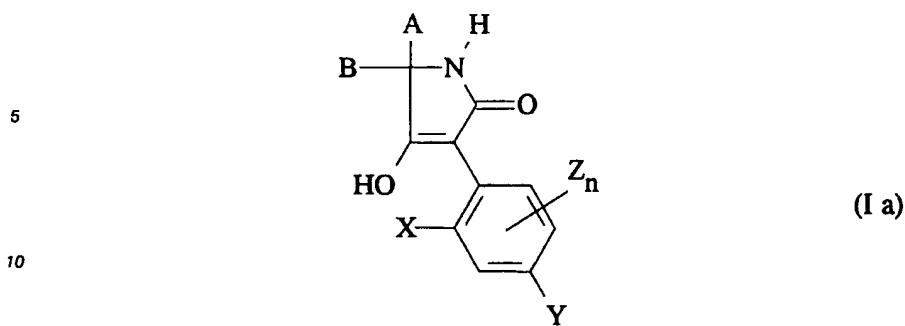
R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

50

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem angrenzenden N-Atom für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

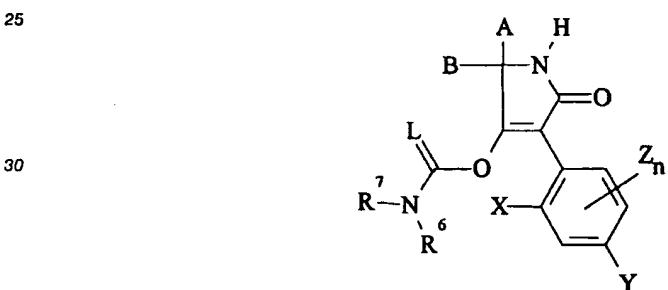
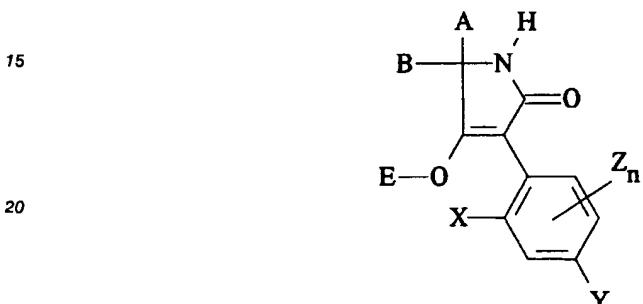
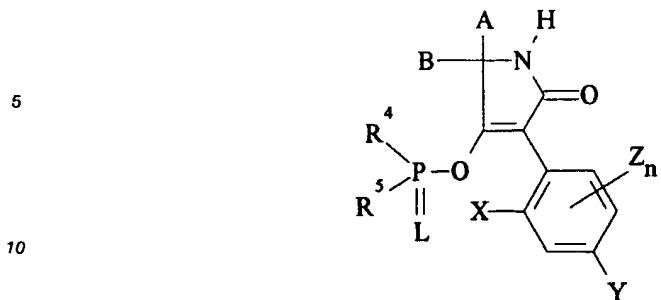
55

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit den Strukturen (1a) bis (1f)



50

55



worin

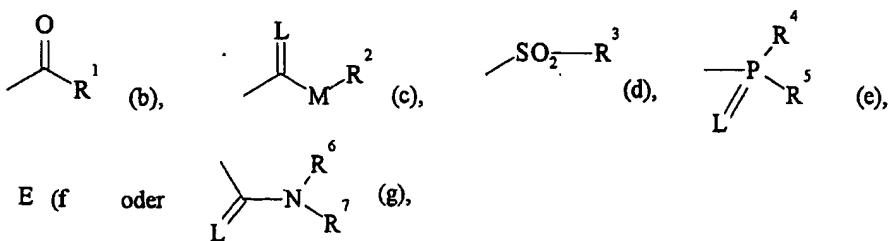
A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und n
die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

40 3. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anpruch 1, in welcher
A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für einen C₃-C₆-Spirocyclus, der
einfach oder mehrfach durch Alkyl, Cycloalkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Thioalkyl, Halogen oder
Phenyl substituiert ist stehen oder

45 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen C₃-C₆-Spirocyclus stehen,
der mit einer gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome
unterbrochenen Alkylendiyl-, oder durch einen Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithio-
yl-gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen
weiteren fünf- bis achtgliedrigen Spirocyclus bildet oder

50 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen C₃-C₆-Spirocyclus stehen,
bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind für
einen gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituierten gesättigten oder
ungesättigten Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann.

55 X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0-3 steht,
G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



10 steht, in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und
 L und M jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel stehen,
 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl-C₁-C₆-Alkyl steht,
 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen C₃-C₆-Alkylenring stehen.

45 4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

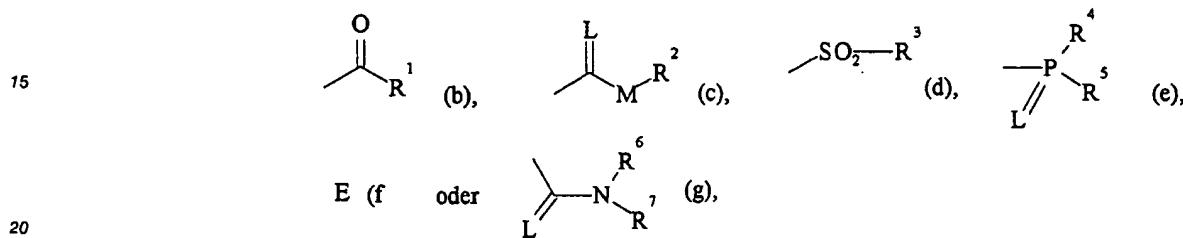
A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen C₃-C₆-Spirocyclus, der einfach oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Thioalkyl, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann stehen oder

50 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen C₃-C₆-Spirocyclus stehen, der mit einer gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochenen Alkylendiyyl- oder durch eine Alkylendioxyll- oder durch eine Alkylendithiooxyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Spirocyclus bildet oder

55 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen C₃-C₆-Spirocyclus stehen, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den C-Atomen, an die sie

gebunden sind für eine durch Alkyl (C₁-C₃), Alkoxy (C₁-C₃) oder Fluor, Chlor, Brom substituierten gesättigten oder ungesättigten Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann.

5 X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,
 Z für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,
 10 n für eine Zahl von 0 - 2 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen der Formel



steht, in welcher
 25 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und
 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel stehen,
 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₁₆-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
 30 für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,
 für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,
 35 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom- und/oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes
 Hetaryloxy-C₁-C₅-alkyl steht,
 40 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 45 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen.
 50 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel substituierten C₃-C₆-Alkylenring stehen,

5. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

5 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen C₃-C₆-Spirocyclus, der mindestens einfach oder mehrfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isoproxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann stehen oder

10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen C₃-C₆-Spirocyclus stehen, der mit einer gegebenenfalls durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom unterbrochenen Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Spirocyclus bildet oder

15 A,B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für einen C₃-C₆-Spirocyclus stehen, bei dem zwei Substituenten gemeinsam mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Cyclus stehen, der durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann.

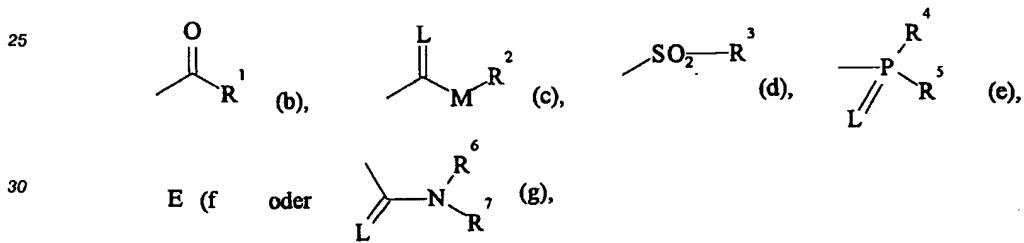
15 X für Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,

15 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,

20 Z für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,

20 n für eine Zahl von 0 - 1 steht,

20 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen der Formeln



35 E steht, in welchen

35 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und

35 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel stehen,

35 R1 für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

40 R1 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro-substituiertes Phenyl steht,

40 R1 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

45 R1 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Furanoyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,

45 R1 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,

50 R2 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl-, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

50 R2 für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₃-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,

55 R2 oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

55 R3, R4 und R5 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, C₁-C₄-Alkyl-

hio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen.

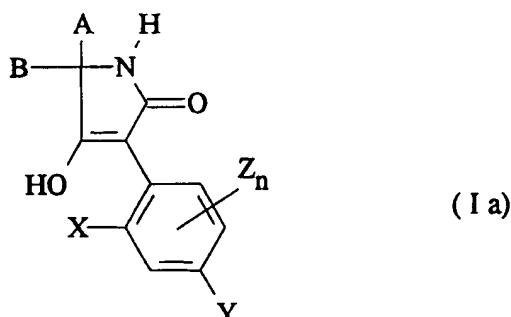
R⁶ und R⁷

5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel substituierten C₄-C₆-Alkenylring stehen.

10 6. Verfahren zur Herstellung der substituierten 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) im Fall der 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (Ia)

15



25

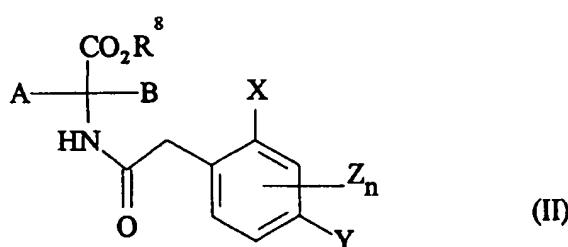
30

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
N-Acylaminosäureester der Formel (II)

35

40



45

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

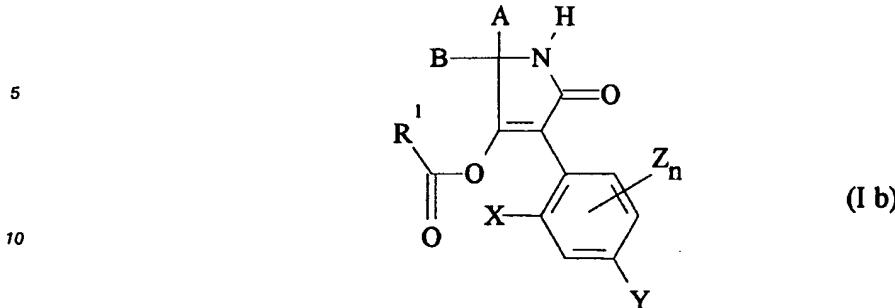
R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert;

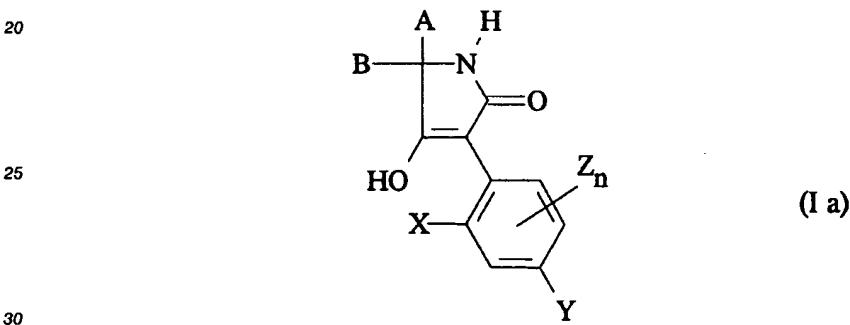
oder

(B) im Fall der Verbindungen der Formel (Ib)

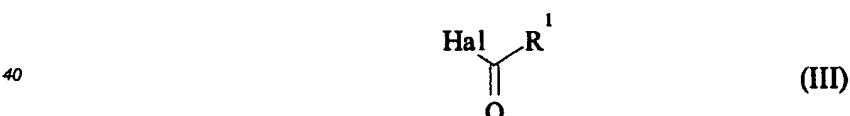
55



15 in welcher
 A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 Verbindungen der Formel (Ia),



in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 35 a) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)



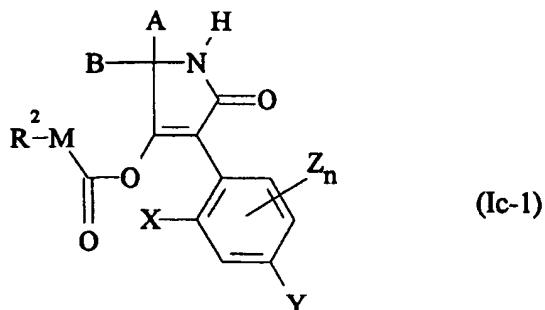
45 in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
 Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels umsetzt
 50 oder
 β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV)



55 in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels,

umsetzt;
oder
(C) im Falle der Verbindungen der Formel (Ic-1)

5



10

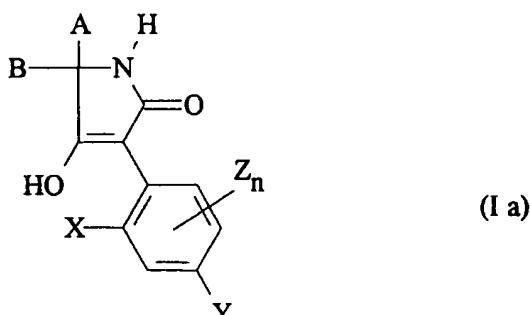
15

in welcher
A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und
20 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)

25

30

35



40

in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der allgemeinen Formel (V)

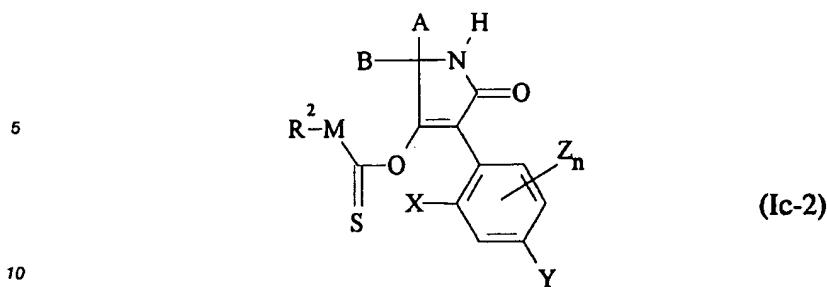
R²-M-CO-Cl (V)

in welcher

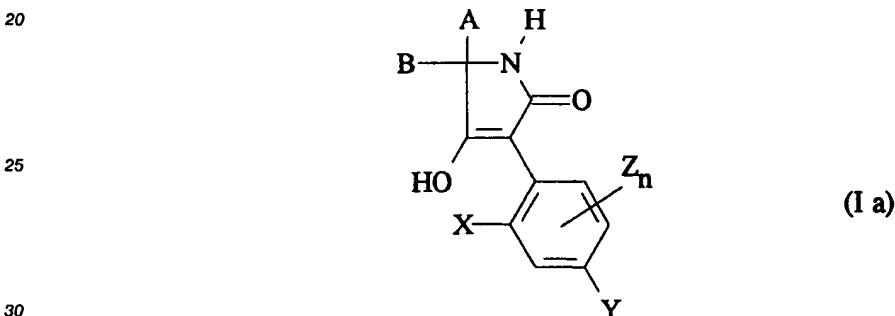
45 R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt;
oder
(D) im Fall der Verbindungen der Formel (Ic-2)

50

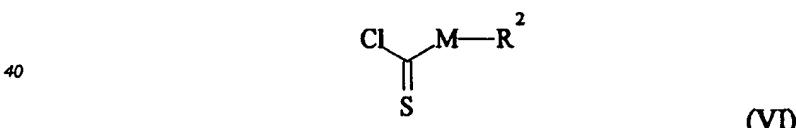
55



in welcher
 15 A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
 35 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel (VI)



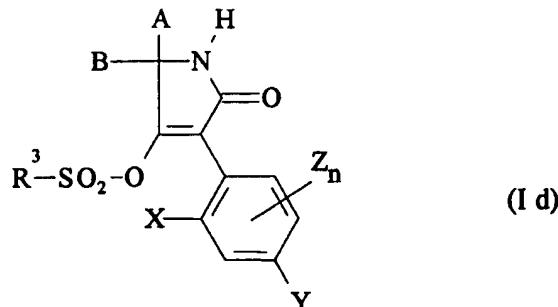
45 in welcher
 M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
 oder
 50 β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkyhalogeniden der allgemeinen Formel (VII)

R²-Hal (VII)

55 in welcher
 R² die oben angegebene Bedeutung hat
 und
 Hal für Chlor, Brom, Iod steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels

umsetzt;
oder
(E) im Fall der Verbindungen der Formel (Id)

5



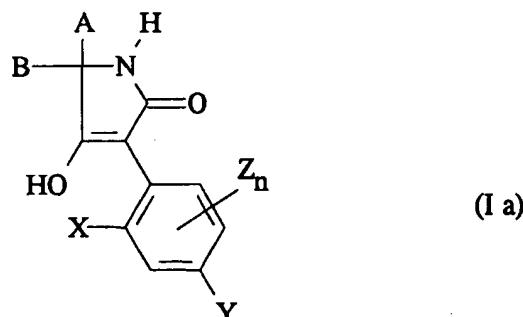
10

15

in welcher
A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)

25

30



35

in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (VIII)

40

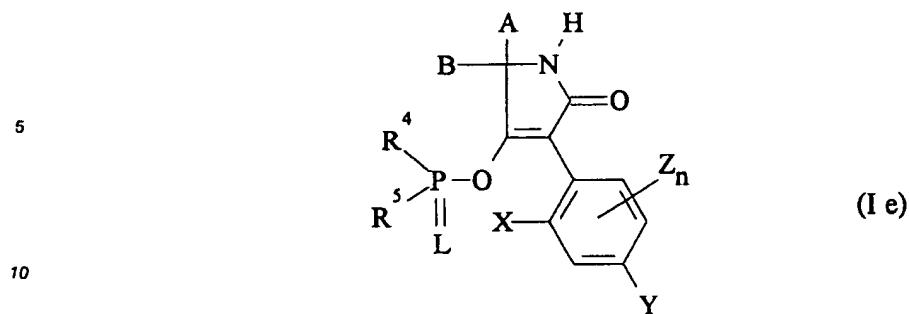
R³-SO₂-Cl (VIII)

in welcher

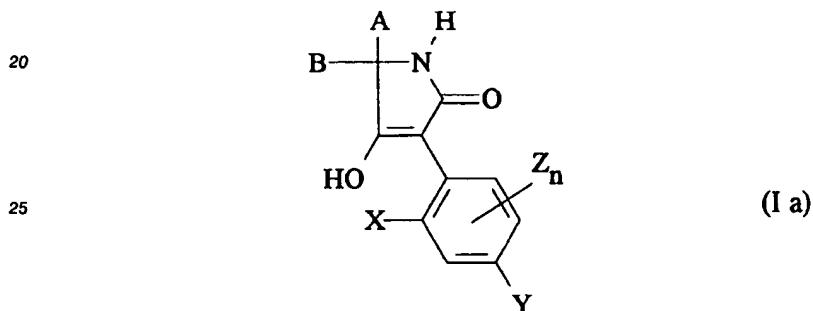
R³ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
45 Säurebindemittels,
umsetzt;
oder
(F) im Fall der 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ie)

50

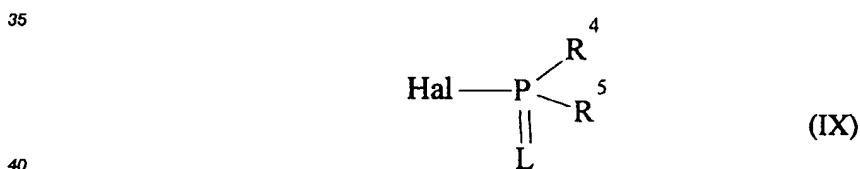
55



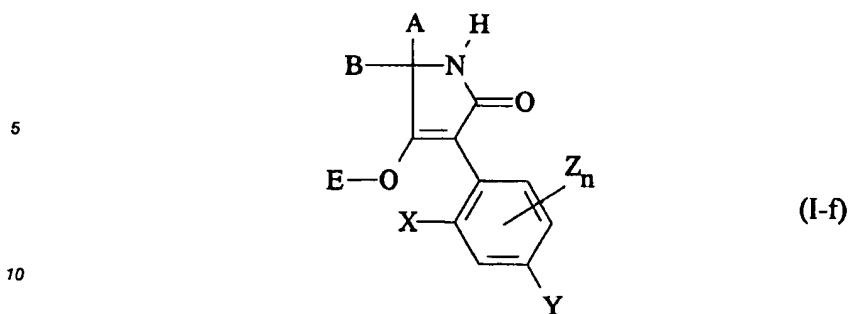
15 in welcher
 A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia) bzw. deren Enole



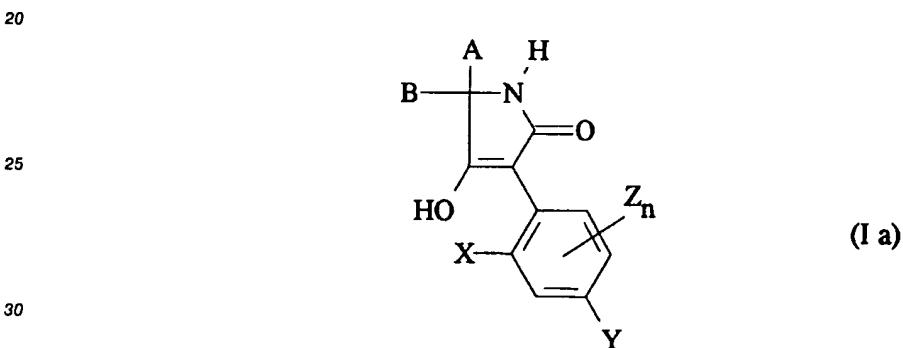
30 in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



45 in welcher
 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht, gegebenenfalls in Gegenwart
 eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels
 umsetzt;
 50 oder
 (G) im Fall der Verbindungen der Formel (If)



15 in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 und
 E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
 Verbindungen der Formel (Ia)

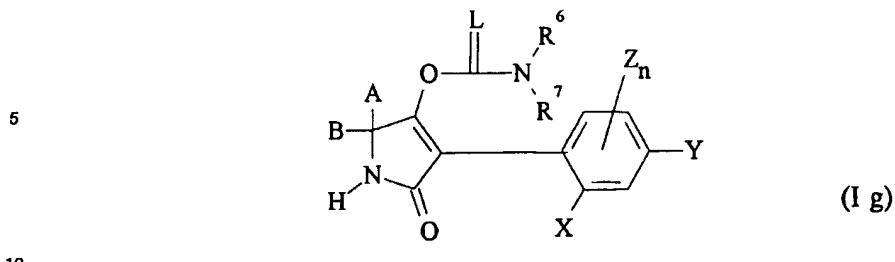


35 in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (X) und (XI)

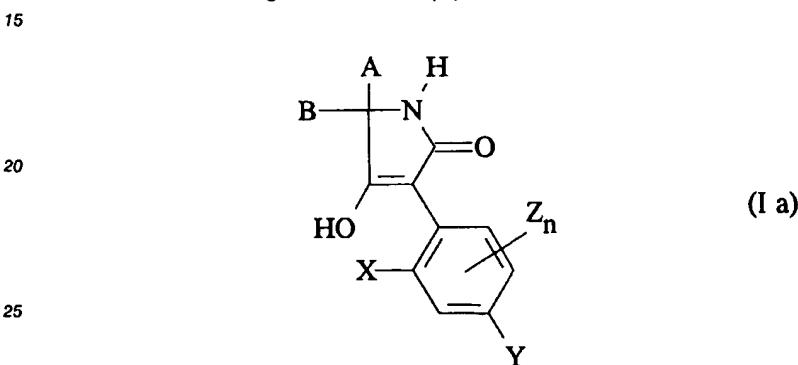
Me_sOH_t (X)



55 in welchen
 Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,
 s und t für die Zahl 1 und 2 und
 R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl stehen,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt,
 (H) im Fall von Verbindungen der Formel (g)



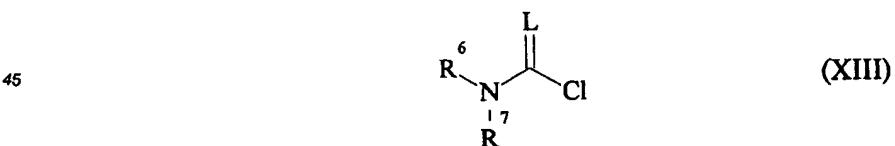
in welcher
 A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 a) mit Verbindungen der allgemeinen Formel (XII)

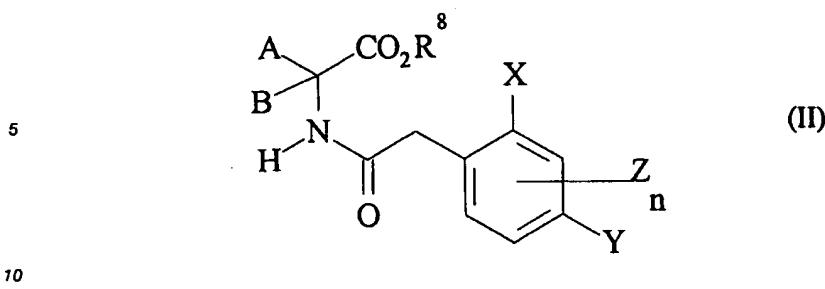


35 in welcher
 L und R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Katalysators
 oder
 40 β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XIII)



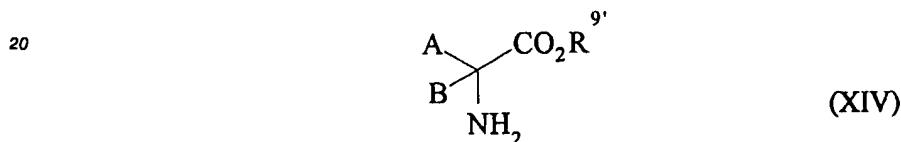
50 in welcher
 L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels,
 umsetzt.

55 7. Verbindungen der Formel (II)

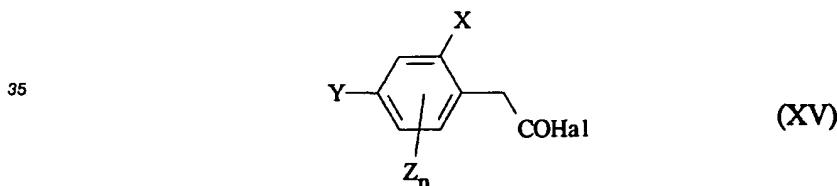


in welcher
 A, B, X, Y, Z, n und R⁸ die in Anspruch langegegebene Bedeutung haben.

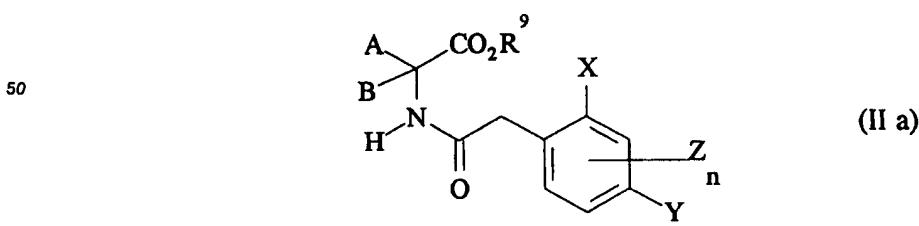
15 8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß man
 Aminosäurederivate der Formel (XIV),



25 in welcher
 R9' für Wasserstoff (XIVa) und Alkyl (XIVb) steht
 und
 A und B die oben angegebene Bedeutung haben
 30 mit Phenylsäurehalogeniden der Formel (XV)



40 in welcher
 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 Hal für Chlor oder Brom steht,
 acyliert
 45 oder Acylaminosäuren der Formel (IIa),



in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

R³ und
verestert,
oder Aminonitrile der Formel (XVI)
für Wasserstoff steht,

5



15 in welcher
A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phenylsäurehalogeniden der Formel (XV)

20  (XV)

25

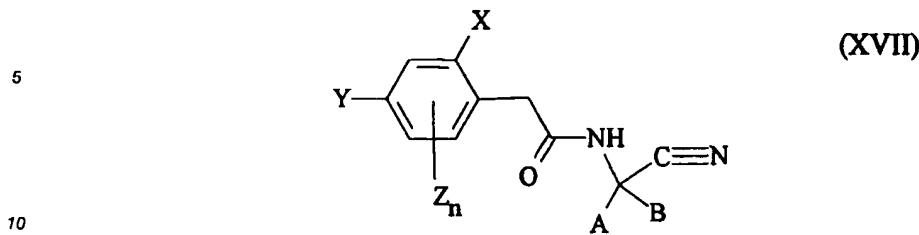
30 in welcher
 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 Hal für Chlor oder Brom steht,
 zu Verbindungen der Formel (XVII)

35  (XVII)

40

45 in welcher A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt, die anschließend einer schwefelsauren Alkoholyse unterworfen werden.

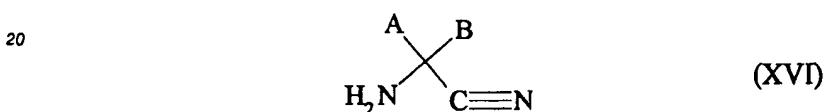
50 9. Verbindungen der Formel (XVII)



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

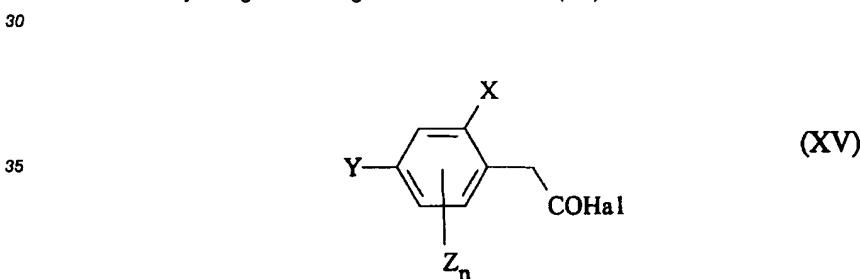
15

10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (XVII) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminonitrile der Formel (XVI)



25

in welcher
A und B die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben,
mit Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XV)



40

in welcher
X, Y, Z und n die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben und
Hal für Chlor oder Brom steht,
45 umsetzt.

40

11. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Unkrautbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

50 12. Arthropodizide, nematizide und herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I).

13. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz.

55 14. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Arthropoden, Nematoden und unerwünschtem Pflanzenbewuchs im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz.

15. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen im Pflanzenschutz, Haushaltsbereich, Hygienebereich und Vorratsschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 5 16. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Unkrautbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 10 17. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Ekto- und Endoparasiten bei Tieren.
18. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln zur Bekämpfung von Ekto- und Endoparasiten.
- 15 19. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenbewuchs.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 596 298 A3**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 93116687.0

㉑ Anmeldetag: 15.10.93

㉑ Int. Cl. 5: C07D 209/54, A01N 43/38,
C07C 229/48, C07C 233/81,
C07C 255/46

㉑ Priorität: 28.10.92 DE 4236401
11.08.93 DE 4326909

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.94 Patentblatt 94/19

㉑ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL PT

㉑ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 20.07.94 Patentblatt 94/29

㉑ Anmelder: **BAYER AG**

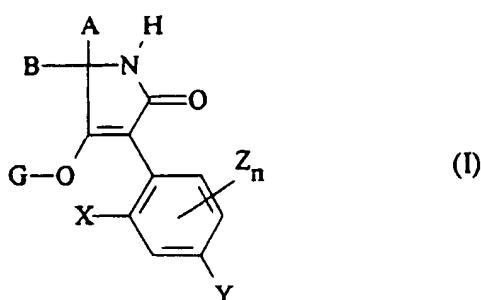
D-51368 Leverkusen(DE)

㉑ Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.
Nelly-Sachs-Strasse 23
D-40789 Monheim(DE)
Erfinder: Bretschneider, Thomas, Dr.
Scheerengasse 7-9
D-51731 Siegburg(DE)

Erfinder: Krüger, Bernd-Wieland, Dr.
Am Vorend 52
D-51467 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.
Unterbüscherhof 15
D-42799 Leichlingen(DE)
Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.
Grünstrasse 9a
D-51371 Leverkusen(DE)
Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.
August-Klerspel-Strasse 145
D-51469 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.
Im Waldwinkel 110
D-51467 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr.
Krischerstrasse 81
D-40789 Monheim(DE)
Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.
In den Birken 55
D-42113 Wuppertal(DE)

㉑ 5-Spiro-substituierte 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate als Herbizide, Insektizide und Akarizide.

㉑ Die Erfindung betrifft neue 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)



EP 0 596 298 A3

in welcher
A und B

gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen substituierten

Cyclus stehen.

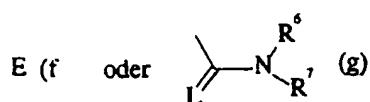
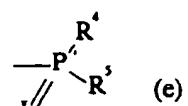
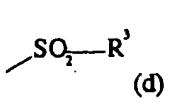
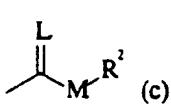
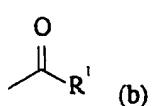
für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht.

für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht.

für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy

für Aikyl, Halogen oder Alkoxy steht
für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht

für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht.

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht.

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls

R⁶ und R⁷ substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem angrenzenden N-Atom für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen,

Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6687

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch			
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 53, no. 16, 25. August 1959, Columbus, Ohio, US; abstract no. 14961c, Spalte L ; * Zusammenfassung * & ACAD. REP. POPULARE ROMINE, INST. BIOCHIM., STUDII CERCETARI BIOCHIM. Bd. 1, 1958 Seiten 97 - 107 ---	7,8	C07D209/54 A01N43/38 C07C255/46 C07C233/52		
D, A	EP-A-0 456 063 (BAYER) *Seite 1-10* ---	1-19			
D, A	EP-A-0 442 073 (BAYER) *Seite 63-79: Ansprüche* ---	1-6, 11-19			
D, A	EP-A-0 501 129 (BAYER) *Seite 71-86: Ansprüche* ---	1-6, 11-19			
D, P, A	EP-A-0 521 334 (BAYER) *Seite 57-67: Ansprüche* -----	1-6, 11-19	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5) C07D C07C		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Präfer			
DEN HAAG	26. Mai 1994	Luyten, H			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur					
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.